UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI
Facultatea de Geologie şi Geofizică
Catedra de Mineralogie

NOȚIUNI DE CRISTALOGRAFIE

G. ILINCA

- 2007 -

OBIECTUL CURSULUI

“Ubi materia, ibi geometria” – Johannes Kepler

Cristalografia — ştiinţa care se ocupă cu studiul cristalelor — aparţine exclusiv timpurilor moderne. Formele regulate şi culorile deosebite ale unor cristale naturale trebuie să fi fost remarcate încă din timpuri preistorice. În antichitate, cunoaşterea cristalelor n-a depăşit limita unor observaţii întîmplătoare, deseori amestecate cu superstiţii legate de originea şi puterea lor magică. Aristotel considera că s-au format în Soare sau în alte stele, iar mai tîrziu, în Evul Mediu, s-a crezut că mineralele cristalizate provin din seminţe sau din coagularea unor fluide subpămîntene. Altele s-au format în corpul unor animale sau plante, ori au căzut pur-şi-simplu din cer. Cristalele puteau fi masculi sau femele şi aveau "sentimente". Un cristal mare de cuarţ, era desigur "părintele" cristalului mai mic ataşat de el, iar "rudele" lor se aflau undeva în adîncuri. Alteori, cristalele erau considerate creaţii ale unor spirite iubitoare de simetrie şi relaţii matematice.

Chiar şi astăzi, în percepţia comună, se poate vorbi de o imagine deformată pe care numeroşi oameni o au despre materia cristalizată în ciuda faptului că aceasta ne înconjoară pretutindeni; mulţi nu îşi imaginează că un cristal poate fi şi altceva decît o piatră preţioasă, transparentă şi frumos colorată avînd eventual rostul de a încînta privirea cu formele sale regulate. De fapt, cristalul înseamnă mult mai mult, atît ca sferă de cuprindere a conceptului cît şi ca importanţă practică. În majoritatea lor, corpurile solide utilizate ca materii prime sau în viaţa de fiecare zi sînt cristale, ceea ce argumentează de la sine importanţa studierii acestora.

Obiectul cristalografiei îl reprezintă descrierea şi interpretarea structurii şi proprietăţilor stării condensate a materiei. Cristalografia studiază şi legătura acestor proprietăţi cu aranjamentul şi conexiunile spaţiale ale atomilor (după International Union of Crystallography, Crystallographic Book List —1965). Conexiunile spaţiale ale atomilor şi ale forţelor dintre atomi caracterizează *gradul de perfecţiune, ordinea şi simetria structurii interne a cristalului.*

În perioada sa de început, în secolul al XVII-lea, cristalografia nu îşi putea formula obiectul în aceşti termeni, deoarece nu exista decît o cunoaştere intuitivă a aranjamentului intern regulat al cristalelor. Pînă a se ajunge la acest enunţ şi pînă cînd sfera noţiunii de cristal să fie cea de astăzi, a existat un lung şir de achiziţii conceptuale. Pentru cristalografii acestei epoci de pionierat — care s-a extins pînă în secolul al XIX-lea — formele regulate şi simetria cristalelor exprimau un adevăr care stăpînea dincolo de aparenţe dar a cărui intuiţie numai aparenţele erau capabile să o ofere. Ei au fost preocupaţi mai ales de măsurarea, descrierea şi clasificarea *formelor cristaline*, dar au fost şi numeroase încercări de a explica *faţetarea, simetria şi anumite proprietăţi ale cristalelor* prin existenţa unei structuri interne ordonate.

Cîteva dintre cele mai importante tentative făcute în acest sens vor fi punctate în cele ce urmează.

Johannes Kepler (1611). În lucrarea sa "Strena Seu de Nive Sexangula", Kepler a examinat "zăpada hexagonală", ajungînd la unele idei despre simetrie şi chiar la ipoteza că zăpada ar fi constituită din mici sfere aşezate regulat.

În consideraţiile sale se recunosc desfăşurări ale unor raţionamente folosite deja în *Mysterium cosmographicum (1595),* unde a dedus o lege pentru razele orbitelor planetare pornind de la simetria unor poliedre regulate.



Johannes Kepler



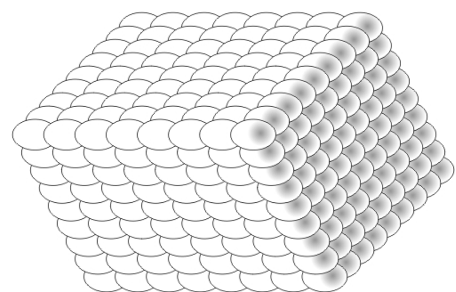
Christiaan Huygens

Christiaan Huygens (1690). În *Traité de la lumière* explica apariţia dublei refracţii la spatul de Islanda (o varietate de calcit), printr-un aranjament ordonat de particule elipsoidale.

Tocmai în această ipotetică formă anizometrică a unor corpusculi elementari, Huygens vedea una din posibilele cauze ale comportamentului anizotrop al cristalului în interacţiunea sa cu lumina.



Fenomenul de dublă refracţie în calcit

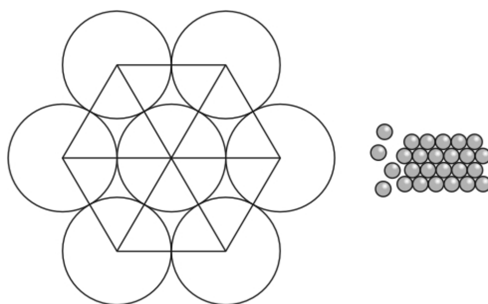


Structura cristalelor de calcit după Huygens

M. V. Lomonosov (1747) şi-a explicat formele regulate şi simetria hexagonală a silitrei (azotat de potasiu) printr-o aşezare compactă a unor particule elementare, ultime, de formă sferică:"…dacă vom presupune că particulele de silitră astfel constituite sînt de formă sferică, spre care tind în cea mai mare parte corpurile naturale cele mai mici, atunci va fi uşor să explicăm de ce silitra creşte în cristale cu şase fețe."



M. V. Lomonosov



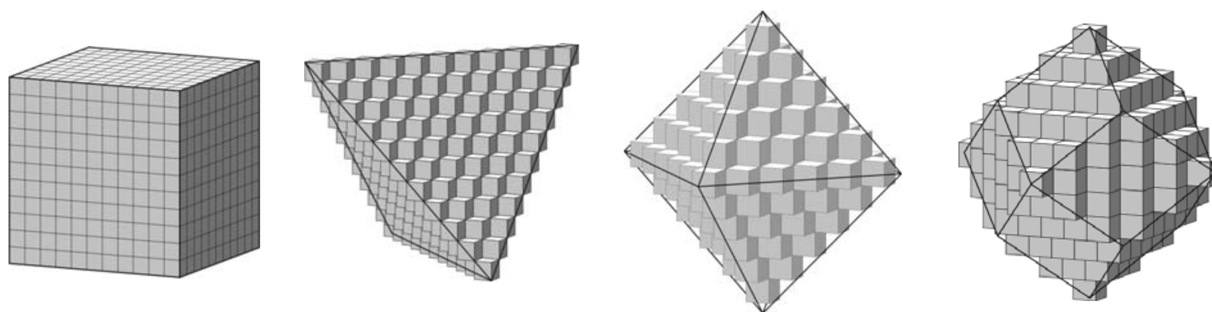
Simetria hexagonală a silitrei explicată de Lomonosov prin existența unor particule sferice aşezate compact.



Réné-Just Haüy

Réné-Just Haüy (1784, 1801, 1815, 1822) a stabilit pe baza unui număr mare de măsurători, *legea descreşterilor* sau, cum avea să fie cunoscută mai tîrziu, *legea parametrilor raționali*. În esență, această lege afirma că *muchiile unei forme cristaline sînt tăiate de o față din cristal în raporturi simple şi raționale*, singura cauză posibilă a acestui fapt fiind o microstructură periodică şi caracterizată de vectori axiali de periodicitate.

În încercarea de a explica diversitatea fețelor care mărginesc cristalele unei anumite substanțe, Haüy a stabilit că pe baza versorilor axiali se poate construi un *paralelipiped unitar (elementar)* pe care l-a denumit *moleculă integrantă.*

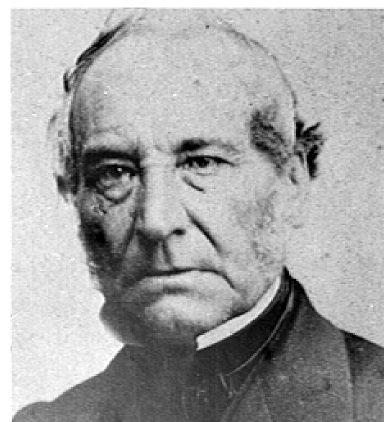


Concepția lui Hauy ilustrată prin forme cristaline derivabile dintr-o moleculă integrantă cubică

Simetria externă este rezultatul multiplicării periodice a acestor molecule integrante; romboedrul sau scalenoedrul de calcit este constituit din molecule integrante romboedrice, iar galena, spre exemplu, din molecule integrante de formă cubică. Dovada fizică a existenței unor asemenea paralelipipede era, după Haüy, *clivajul:* proprietatea unor cristale de a se sparge după fețe plane. Fragmentînd calcitul în romboedri tot mai mici, s-ar ajunge la fragmente indivizibile, adică la *molecule integrante*.

Teoriile lui Haüy — care au fost anticipate într-o formă generală de **Tobern Bergman (1773) —** au avut o influență precumpănitoare în cercetările cristalografice de la începutul secolului XIX. Deşi evidenția corect microperiodicitatea structurii cristaline, Haüy postula în acelaşi timp *continuitatea spațiului cristalin,* moleculele integrante fiind spațiate simetric şi compact.

Gabriel Delafosse (1843). A arătat că trebuie făcută o distincție între *molecula integrantă* şi *molecula chimică*: "…molecula integrantă a lui Haüy nu este altceva decît cel mai mic paralelipiped pe care îl formează între ele moleculele chimice vecine şi care îi marchează vîrfurile.

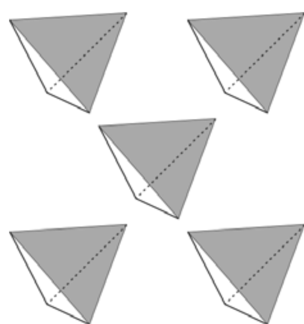


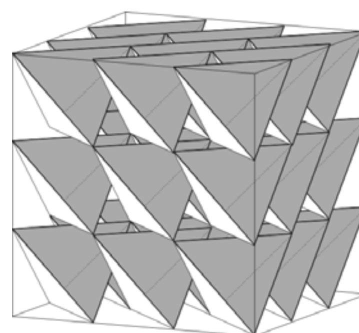
Gabriel Delafosse

Molecula integrantă descrie geometria micilor spații intermoleculare, a golurilor sau ochiurilor rețelei cristaline. Ea este deci perfect distinctă de molecula chimică putînd avea — şi avînd adesea — o cu totul altă formă. Molecula chimică este adevăratul element de atomism, chiar în afara oricăror considerații asupra stării cristaline, în timp ce particula integrantă nu este decît elementul structurii lui geometrice atunci cînd corpul se prezintă în această stare particulară…"

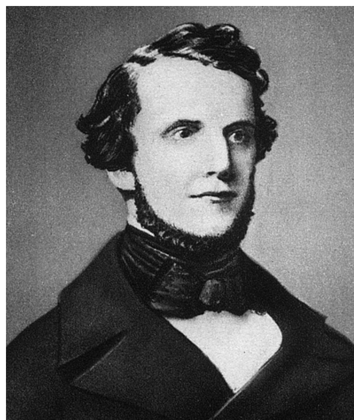
Delafosse a înlocuit conceptul de continuitate a materiei cristaline (admis implicit de Haüy) cu cel de *discontinuitate*. Influența formelor moleculei chimice este într-adevăr importantă; ea este suficientă pentru a explica pretinsele excepții de la legea simetriei întîlnite la anumite specii minerale ca pirita, turmalina, cuarțul etc.

Implicațiile teoriilor lui Delafosse au fost profunde în primul rînd datorită evidențierii *caracterului discret* al spațiului cristalin şi al faptului că moleculele pot avea o simetrie mai scăzută decît cea a rețelei ceea ce explică *hemiedria* unor cristale. Tot el a fost cel care a introdus conceptul de *rețea cristalină.*





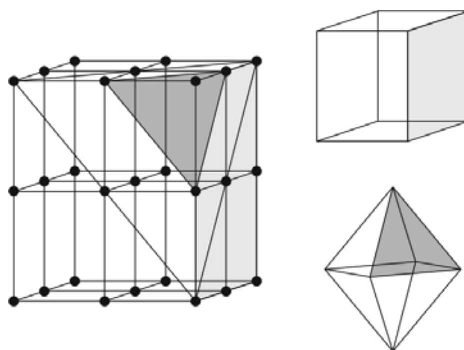
Concepția lui Delafosse ilustrată prin şiruri de molecule cu simetrie inferioară celei a rețelei. În rețeaua cubică a boracitului, cele două extremități ale unei axe ternare nu sînt identice din punct de vedere fizic.



August Bravais

August Bravais (1848). A arătat că fenomenul de clivaj şi frecvenţa diferită a feţelor unor cristale sînt strîns legate de *densitatea reticulară* a planelor de reţea care corespund acestor feţe. Importanţa unei feţe este cu atît mai mare cu cît densitatea reticulară căreia îi corespunde e mai mare, aceasta fiind expresia geometrică a legii raţionalităţii care precizează că parametrii raţionali sînt simpli şi mici. Această *lege a lui Bravais* a fost extrem de fructuoasă; ea corespunde unei realităţi obiective a mediilor cristaline oferind o legătură sugestivă între proprietăţile fizice şi cele geometrice ale acestor medii.

În *Études cristallographiques (1851),* Bravais a studiat fenomenele generale care depind de moleculă. El a precizat că aceasta este un sistem de puncte, un adevărat poliedru, înzestrat ca şi cristalul însuşi, cu axe, plane de simetrie etc. Unei simetrii moleculare determinate îi corespunde o structură cristalină de asemenea determinată, iar simetria preexistentă a poliedrului molecular este cauza simetriei observate în gruparea cristalină. Dovada experimentală a existenţei structurii periodice reticulare a cristalelor a apărut însă mult mai tîrziu.



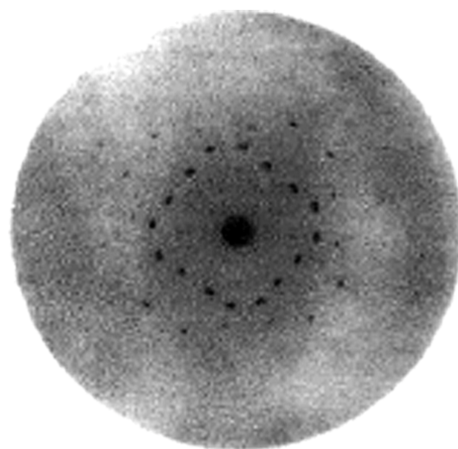
Legătura dintre planele reticulare şi feţele posibile ale unui cristal.

Max von Laue (1912). A considerat că reţeaua discontinuă a unui cristal, datorită distanţelor extrem de mici dintre atomi, poate juca acelaşi rol faţă de o radiaţie electromagnetică cu lungime de undă foarte redusă, ca şi o reţea de difracţie faţă de lumină, adică de a provoca interferenţe şi de a genera figuri de difracţie. Pornind de la această idee, **Friedrich şi Knipping** au fost primii care au interceptat e o placă fotografică imaginea unui fascicul de radiaţii X reflectat de o lamă cristalină. Imaginea prezenta o pată centrală înconjurată de pete dispuse regulat şi care arătau în mod evident repartizarea regulată a materiei în reţeaua cristalină.



Max von Laue





Unele dintre primele difractograme obținute de Friedrich şi Knipping (sulfură de zinc).

Pentru toți aceşti predecesori ai cristalografiei, raportul cauzal între structură si fațetare avea să fie examinat oarecum invers, pornindu-se de la aspectul exterior al cristalelor. Din rațiuni de simplitate sîntem obişnuiți să tratăm în primul rînd forma exterioară — punînd problema cauzalității structură-fațetare sau structură-simetrie altfel decît ar trebui. O astfel de abordare parcurge însă etape istorice ale cunoaşterii, aceleaşi pe care le-a străbătut şi noțiunea de *cristal* care a evoluat între κρνσταλλος — gheață (care denota o credință a vechilor greci după care cristalele sînt diferite forme de apă fosilă "înghețată") şi cea actuală, sfera sa de cuprindere lărgindu-se continuu pe măsura descifrării legilor de alcătuire internă a spațiului cristalin.

În accepție modernă *cristalul* reprezintă un corp solid cu structură atomică sau moleculară, spațială, periodic ordonată tridimensional care în condiții de formare bine determinate posedă o formă poliedrică. Geometria formei exterioare a cristalelor şi simetria acesteia sînt consecințe directe ale *structurii interne discrete* a spațiului cristalin. Discontinuitatea regulată a acestuia este şi ea determinantă, deoarece operează anumite restricții(în esență, raționalizări ale metricii) în *variabilitatea formelor şi în transformările de simetrie,* definind totodată *omogenitatea şi anizotropia* anumitor proprietăți derivate din structură.

Opusă stării cristaline este s*tarea amorfă* care statistic, prezintă o structură atomică haotică reflectată în forme exterioare cu simetrie sferică sau asimetrice. Diferitele stări intermediare (sau *mezomorfe*) reprezentate de obicei prin structuri polimerice ordonate uni- sau bidimensional, sînt puțin importante pentru cristalografia mineralelor.

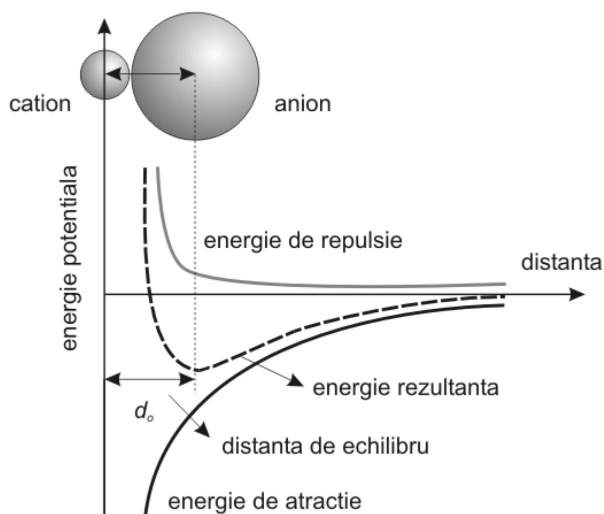
CAUZELE FIZICE ALE PERIODICITĂȚII TRIDIMENSIONALE A CRISTALELOR

Starea cristalină este o stare de echilibru termodinamic a corpului solid, corespunzînd unei *energii libere minime* a sistemului de particule din alcătuirea cristalului. Energia liberă a unui astfel de sistem este:

$$E = U - TS$$

unde U : energia internă a sistemului
T : temperatura absolută
S : entropia

Energia internă este determinată de *coordonatele* (distanțele inter-particule), *impulsurile* (sau energiile cinetice), şi *potențialele de interacțiune.* Minimul energiei unui sistem corespunde minimului energiei părților sale componente, ținînd seama de interacțiunea acestor părți. Cu alte cuvinte, starea de echilibru a unui solid corespunde unor aranjamente spațiale ale particulelor care să determine anumite energii potențiale de interacțiune minime pentru orice legătură, în condițiile unor anumite energii cinetice de vibrație termică. Energia potențială de interacțiune dintre atomi este descrisă pentru toate formele de legături chimice, de o curbă a cărei formă este redată în figura de mai jos.



La distanțe mai mari de 3 - 4 Å (pentru majoritatea legăturilor), între atomi se manifestă forțe de atracție. Acestea descresc însă destul de repede pe măsura depărtării atomilor. La apropierea lor, unul de altul, forța de atracție creşte şi atinge o valoare maximă, în jurul unei distanțe de 1,5 - 3 Å. Continuîndu-se apropierea, atracția slăbeşte ajungînd să dispară la atingerea aşa-numitei *distanțe de echilibru.* La distanțe mai mici, apar forțe de respingere care cresc brusc, făcînd practic imposibilă o scădere în continuare a distanței interatomice. Cu cît panta curbei este mai mare cu atît forța de atracție sau respingere este mai mare.

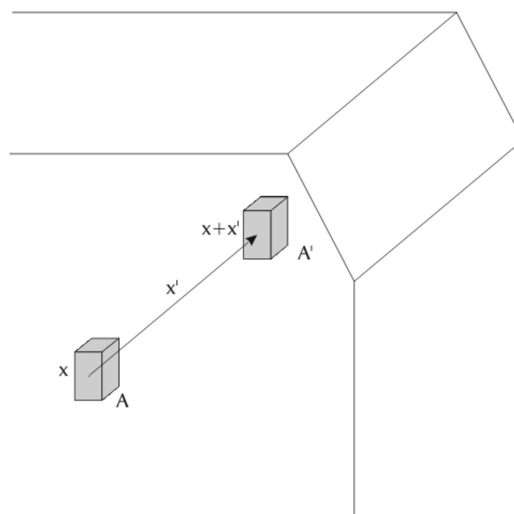
Distanțele de echilibru sînt marcate de energii de legătură minimă. Pentru a distruge legătura trebuie furnizată o energie cinetică:

$$p^2 / 2m \geq Ur$$

unde Ur : energia minimă a legăturii
p : impulsul
m : masa

Distanțele de echilibru diferă în funcție de tipul de atomi; diferă de asemenea, adîncimea "gropii" de potențial, adică mărimea lui Ur, dar la scara întregului cristal suma acestor energii potențiale de legătură trebuie să fie minimă. Particulele materiale (atomi, molecule) sînt fixate în nodurile rețelei, nu într-un mod imuabil, ci într-o stare de echilibru mai mult sau mai puțin stabilă, caracterizată însă, de valori mici ale energiilor de legătură.

Să considerăm un ansamblu format dintr-un număr foarte mare ("infinit") de atomi, în stare de echilibru. Delimităm în cadrul acestui volum, un domeniu mic, finit **A**, oarecare, astfel încît să conțină reprezentanți ai tuturor atomilor din sistem. Forțele interatomice au rază de acțiune mică, astfel încît minimul energiei libere la scara întregului cristal se va realiza şi în volumul **A**. Se ia volumul **A'** în aceleaşi condiții, într-un alt loc ales arbitrar. În **A'** se va obține aceeaşi configurație a atomilor cu cea din **A**, dar nu numai în ceea ce priveşte interiorul volumului ci şi în raport cu atomii din întregul sistem. Este suficient să spunem că în **A'** există un punct identic în toate privințele cu un anumit punct din **A**. Deoarece **A'** a fost ales arbitrar astfel de puncte pot fi oricîte vrem.



Echivalentul geometric al condiției fizice de minim energetic constă din faptul că sistemul trebuie să fie omogen şi simetric. Anumite grupări de atomi trebuie să treacă unele în altele prin operații de simetrie şi tot ele trebuie să transforme sistemul în el însuşi. Deoarece sistemul este infinit acest lucru nu va fi posibil decît in cazul existenței unor operații care multiplică la infinit o anumită grupare de atomi. Două dintre aceste operații de ordin infinit sînt reprezentate de deplasări sau rotații infinit mici. Însă atomii şi moleculele au o structură decelabilă, dimensiuni finite şi simetrie proprie, astfel încît asemenea operații nu li se pot aplica. De aceea, condiția geometrică a egalității simetrice într-un sistem format dintr-un număr infinit de particule, trebuie să implice *ideea de discontinuitate, de atomism al substanței.* Operația de simetrie de ordin infinit care implică discontinuitatea este *translația discretă* (pe o anumită distanță) *care se repetă la infinit*. Fiindcă sistemul considerat de noi este extins în toate cele trei direcții, el este tridimensional şi deci, cristalin.

Principiul microomogenității substanței cristaline conține atît *principiul simetriei* – într-o substanță cristalină există un număr infinit de puncte simetric egale – cît şi *principiul structurii discrete* – nu toate punctele substanței cristaline sînt identice.

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CRISTALOGRAFIEI GEOMETRICE

1. Legea constanței unghiurilor. Cristalele crescute natural sau sintetic prezintă în anumite condiții fețe plane bine dezvoltate intersectate după muchii şi colțuri. Cristalele individuale sînt întotdeauna convexe; ele respectă relația Euler-Descartes:

$$F + C = M + 2$$

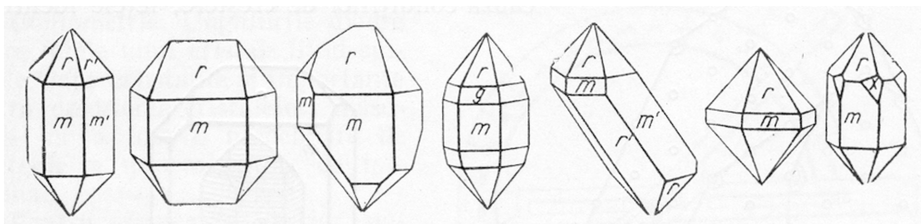
unde F : numărul de fețe
C : numărul de colțuri
M : numărul de muchii

Este remarcabil faptul că poliedrele cristaline ale aceleiaşi substanțe, în ciuda unei înfățişări destul de variate, prezintă un număr relativ redus de fețe. Unele dintre aceste fețe apar mai frecvent, iar altele mai rar. Dacă se iau cîteva cristale ale unei anumite substanțe, ele pot fi dispuse în spațiu, astfel încît unele dintre fețele lor să fie paralele între ele; astfel de fețe se numesc *corespondente.*



Nicolaus Steno

Legea constanței unghiurilor se enunță astfel: *unghiurile dintre fețele corespondente sînt egale.* Legea a fost formulată de **Niels Steensen (Nicolaus Steno)** în 1669. **Jean-Baptiste Romé de l'Isle (1783)** a verificat legea printr-un număr mare de măsurători, iar **Mitscherlich (1823)** a amendat-o arătînd că ea este valabilă numai în condiții de temperatură constantă, conductibilitatea termică (proprietate vectorială) determinînd o modificare a unghiurilor. Unghiurile se pot modifica şi ca urmare a altor acțiuni exterioare ceea ce face ca într-o formulare completă legea constanței unghiurilor să sune astfel: *unghiurile dintre fețele corespondente sînt egale în condiții termodinamice date şi în absența oricăror acțiuni exterioare.*



Cristale de cuarț cu fețe corespondente (după Codarcea, 1965)

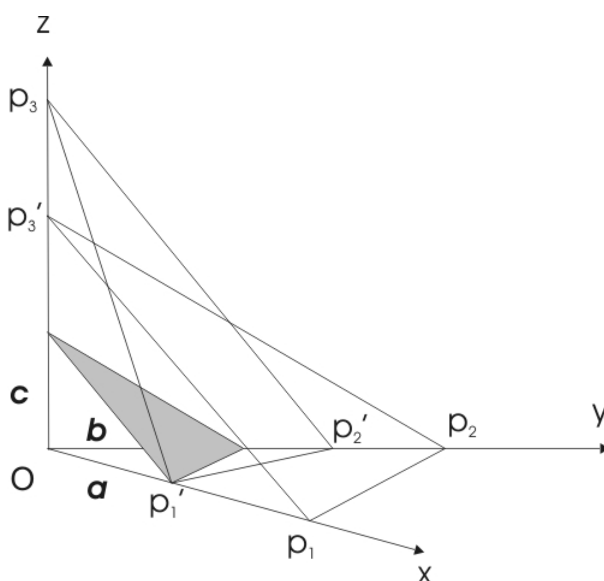
Constanța unghiurilor este o consecință directă a structurii periodice, ordonate tridimensional, a cristalelor. Determinările spațiului cristalin asupra acestei legi pot fi interpretate prin legea

Bravais care la rîndul său decurge din legea parametrilor raționali, aceasta din urmă demonstrînd existența rețelei cristaline.

2. Legea parametrilor raționali. Legea, numită inițial *"a descreşterilor"*, a fost enunțată de Haüy în 1784: *dacă se aleg direcțiile a trei muchii necoplanare ale unui cristal drept axe de coordonate, atunci rapoartele segmentelor p_1, p_2, p_3 şi p_1', p_2', p_3' tăiate pe aceste axe de oricare pereche de fețe, adică aşa-numiții parametri, sînt numere raționale.*

$$p_1' = mp_1$$
$$p_2' = np_2$$
$$p_3' = op_3$$

$$\text{sau: } p_1'/p_1 : p_2'/p_2 : p_3'/p_3 = m : n : o$$



Parametrii uneia din fețele cristalului care intersectează toate axele, pot fi luați drept unități de măsură de-a lungul fiecărei axe sau, altfel spus, *versori ai periodicității* după axele respective. În acest caz ei vor purta denumirea de *parametri fundamentali (unitari)*, iar fața pe care o definesc: *față fundamentală (unitară, parametrală).*

Dacă notăm parametrii fundamentali cu a, b şi c, atunci înclinarea oricărei fețe din cristal va putea fi stabilită după relația:

$$p_1' : p_2' : p_3' = ma : nb : oc$$

Valorile m, n si o se numesc *lungimi caracteristice (numerice)* sau *parametri Weiss* ai feței oarecare $p_1'p_2'p_3'$ şi arată de cîte ori trebuie multiplicați parametrii fundamentali a, b, c pentru a obține p_1, p_2, p_3. Invers, putem afla care sînt cei mai mici factori h, k, l cu care trebuie multiplicați parametrii unei fețe oarecare $p_1'p_2'p_3'$ pentru a obține parametrii fundamentali:

$$hp_1' : kp_2' : lp_3' = a : b : c$$

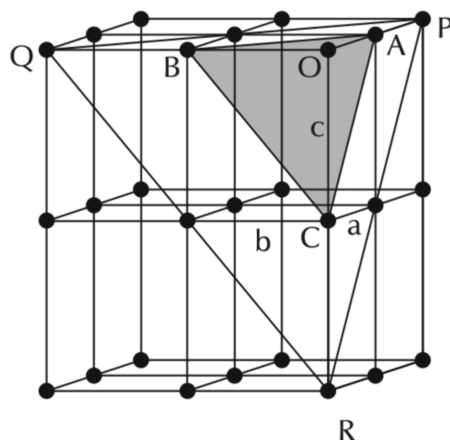
Factorii h, k, l sînt invers proporționali cu lungimile caracteristice m, n, o şi poartă denumirea de *indici ai feței* sau *indici Miller.* Indicii Miller sînt mai uşor de utilizat pentru notarea fețelor în timp ce parametrii Weiss sînt de preferat pentru notarea elementelor axiale (axe de simetrie, axe de zonă, axe de coordonate). În expresie numerică, indicii Miller ai unui element planar sînt egali cu parametrii Weiss ai elementului axial perpendicular.

Legea parametrilor raționali determină univoc existența rețelei cristaline. Considerînd versorii de periodicitate ai acesteia ca fiind a_1, a_2, a_3 orice vector al rețelei poate fi definit cu ajutorul relației:

$$t_{mno} = ma_1 + na_2 + oa_3$$

Invers, plecînd de la rețea, se poate ajunge la legea parametrilor raționali. Să considerăm trei muchii ale unui cristal OA, OB, OC ca axe de coordonate şi să construim un paralelipiped ale cărui fețe AOB, AOC, BOC se intersectează în O. Fața ABC are parametrii a, b, c (laturile paralelipipedului) şi se ia ca față fundamentală.

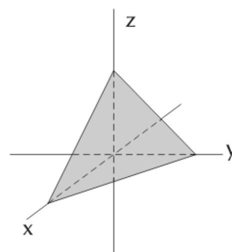
Cu ajutorul acestui paralelipiped se construieşte o rețea, ducînd din origine trei şiruri conjugate de puncte omoloage pe axele OA, OB OC, avînd parametrii de şir egali cu a, b şi c. Într-o astfel de rețea, numai acele plane populate cu atomi (de exemplu PQR, ABC) pot fi fețe de cristal. Pentru planul (fața) PQR nodurile sînt aşezate la distanțele mOA, nOB, oOC adică ma, nb şi oc față de O; aceste distanțe sînt multipli ai parametrilor şirurilor reticulare respective, numerele m, n şi o fiind întregi. Dacă s-ar considera un plan definit de parametri iraționali, acel plan va trece printre noduri, prelungirea sa neîntîlnind noduri ale rețelei. Deci orice față de cristal trebuie să treacă prin trei noduri ale rețelei adică trebuie să fie un plan reticular.



Să examinăm pozițiile posibile ale unei fețe de cristal.

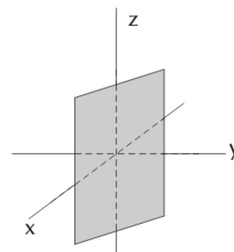
a) fața intersectează toate axele:

- parametrii Weiss sînt de forma [ma nb oc]
- indicii Miller (h k l)



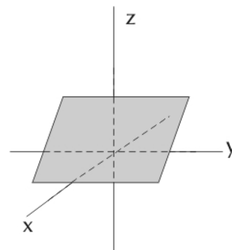
b) fața intersectează numai Ox şi Oy:

- parametrii Weiss sînt de forma [ma nb ∞c]
- indicii Miller (h k 0)



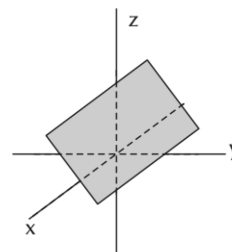
c) fața intersectează numai Ox şi Oz:

- parametrii Weiss sînt de forma [ma ∞b oc]
- indicii Miller (h 0 l)



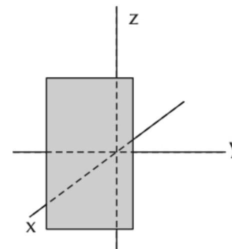
d) fața intersectează numai Oy şi Oz:

- parametrii Weiss sînt de forma [∞a nb oc]
- indicii Miller (0 k l)



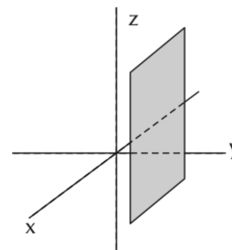
e) fața intersectează numai Ox:

- parametrii Weiss sînt de forma [ma ∞b ∞c]
- indicii Miller (h 0 0)



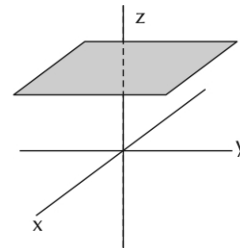
f) fața intersectează numai Oy:

- parametrii Weiss sînt de forma [∞a nb ∞c]
- indicii Miller (0 k 0)



g) fața intersectează numai Oz:

- parametrii Weiss sînt de forma [∞a ∞b oc]
- indicii Miller (0 0 l)



3. Legea zonelor. Deoarece muchiile sînt intersecții ale fețelor, amplasarea lor în cadrul unui cristal este corelată reciproc. Condiția potrivit căreia o muchie [$p_1p_2p_3$] aparține feței (hkl) sau, ceea ce este acelaşi lucru, fața (hkl) se intersectează cu o altă față după muchia [$p_1p_2p_3$] este de forma:

$$hp_1 + kp_2 + lp_3 = 0$$

Relația decurge din legea parametrilor raționali, deci chiar din existența cristalului ale cărui rețele plane corespund fețelor macroscopice, iar dreptele formate de şiruri, muchiilor. Într-un astfel de cristal orice vector al rețelei se poate scrie în funcție de translațiile elementare.

Legitățile exprimate de această relație se cunosc sub denumirea de *lege a zonelor (Weiss)* care se poate enunța astfel: *fiecare plan paralel cu două din muchiile reale sau posibile ale unui cristal va fi o față reală sau posibilă a cristalului şi reciproc, orice direcție paralelă cu dreapta de intersecție a două fețe reale sau posibile ale unui cristal este o muchie reală sau posibilă.* Legea zonelor permite ca plecînd de la fețele şi muchiile studiate, să se determine noi fețe şi muchii posibile (procedeul de *extindere a complexelor de fețe şi muchii*).

Din relația de mai sus rezultă că pot fi paralele cu o anumită direcție — cu muchia [$p_1p_2p_3$] — cîteva fețe diferite (hkl). Ansamblul acestor fețe se numeşte zonă. Muchia sau direcția [$p_1p_2p_3$] se numeşte *axă de zonă*.

Din două ecuații de forma:

$$hp_1 + kp_2 + lp_3 = 0$$

se poate găsi o axă a zonei din care fac parte două fețe cu indicii Miller $(h_1k_1l_1)$ şi $(h_2k_2l_2)$ cunoscuți, deci două fețe care se intersectează după această direcție:

$$h_1p_1 + k_1p_2 + l_1p_3 = 0$$
$$h_2p_1 + k_2p_2 + l_2p_3 = 0$$

din care:

$$p_1 = k_1l_2 - l_1k_2$$
$$p_2 = l_1h_2 - h_1l_2$$
$$p_3 = h_1k_2 - k_1h_2$$

Cel mai simplu exemplu de zonă îl constituie planele de coordonate. Astfel muchia de coordonate $[p_100]$ este paralelă cu toate fețele de tip (0kl).

Fiecare față are cel puțin două muchii neparalele $[p_1p_2p_3]$ şi $[p_1'p_2'p_3']$ din care cauză aparține la cel puțin două zone. Cunoscînd parametrii celor două direcții se pot afla indicii feței respective:

$$hp_1 + kp_2 + lp_3 = 0$$
$$hp_1' + kp_2' + lp_3' = 0$$

din care:

$$h = p_2p_3' - p_3p_2'$$
$$k = p_3p_1' - p_1p_3'$$
$$l = p_1p_2' - p_1'p_2$$

PROPRIETĂȚI FIZICE MACROSCOPICE FUNDAMENTALE ALE STĂRII CRISTALINE

Existența unor fețe naturale plane reprezintă cea mai evidentă proprietate a aspectului exterior al unei substanțe cristalizate, însă aceasta este numai una din manifestările macroscopice ale structurii interne, periodic ordonate tridimensional. Un cristal poate să nu aibă o formă poliedrică — şi de cele mai multe ori nici nu o are — dar orice fragment, oricît de mic, va prezenta o serie de proprietăți fizice macroscopice care permit să fie deosebit de un corp solid amorf: *omogenitatea, anizotropia* şi *simetria.*

1. Omogenitatea

Noțiunea de *omogenitate macroscopică* înseamnă că în orice porțiune a substanței cristaline, toate proprietățile ei sînt identice. Însăşi *măsurarea macroscopică* a unei proprietăți are în vedere că experiența se realizează pe lungimi (L), suprafețe (S) sau volume (V) ale unei părți din cristal, suficient de mari pentru ca structura discretă şi microperiodicitatea să nu se manifeste, adică atunci cînd:

$$L >> a, \quad S >> a^2, \; V >> a^3$$

unde a este cea mai mare dintre dimensiunile periodice ale rețelei cristalului ($a \approx 10 \div 15$ Å în cazul majorității cristalelor). Oricare ar fi macrodomeniul dintr-un astfel de cristal ideal din care am lua o probă, aceasta va da acelaşi rezultat al analizei chimice, deoarece omogenitatea va rezulta atît din compoziția chimică cît şi din starea de fază care sînt constante în volum. De asemenea, cînd ne referim la măsurarea oricărei proprietăți F a cristalului, avem în vedere că ea se desfăşoară în condiții termodinamice bine determinate (presiune, temperatură şi în general), altfel acțiunile exterioare n-ar fi determinate.

Prin urmare, *omogenitatea cristalină macroscopică* înseamnă *invarianța oricărei proprietăți F a acestuia cînd se trece de la măsurarea ei într-un punct* **x** (x_1, x_2, x_3) *la aceeaşi măsurare într-un punct oarecare* **x + x'** $(x_1 + x_1', x_2 + x_2', x_3 + x_3')$ *adică:*

$$F(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x} + \mathbf{x'}),$$

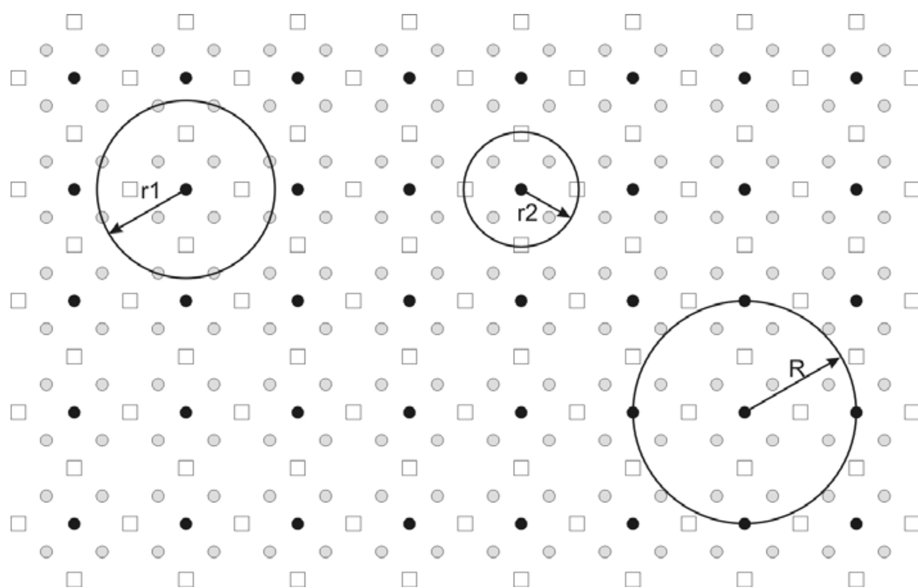
condiția L>>a *fiind implicit satisfăcută.* Cu alte cuvinte, omogenitatea macroscopică reprezintă *invarianța proprietăților în raport cu orice translație arbitrară a axelor de coordonate în substanța cristalină (fac excepție: suprafața şi stratul ei adiacent).*

Omogenitatea macroscopică permite considerarea substanței cristaline ca pe un *continuum*, ca pe un mediu unitar şi omogen. Această abordare este extrem de importantă deoarece dă posibilitatea interpretării numeroaselor proprietăți fizice ale cristalelor fără să se apeleze la structura lor discretă. Prezentată astfel, omogenitatea macroscopică este valabilă atît pentru *cristale ideale* cît şi pentru *cristale reale* sau *corpuri amorfe.* În cazul acestora din urmă, trebuie analizate lungimi (L), suprafețe (S) sau volume (V), respectînd condițiile:

$$L >> b, \quad S >> b^2, V >> b^3$$

unde b este distanța medie între defecte de o anumită natură: impurități, fragmente, dislocații etc. (în cazul cristalelor reale) sau distanța medie între două particule adiacente (în cazul substanțelor amorfe). Apare evident faptul că omogenitatea macroscopică se referă la un spațiu considerat *infinit continuu*, adică se are în vedere că toate punctele sale sînt simetric egale ceea ce este posibil numai la scară macroscopică.

La scară microscopică, iese în evidență caracterul discret al spațiului cristalin, în care nu toate punctele sînt simetric egale. Devine de aceea, necesară o altă formulare a postulatului geometric al omogenității, definindu-se aşa-numita *omogenitate microscopică (discretă).*



R – rază de omogenitate; r1, r2 – raze de discontinuitate

Un sistem de puncte cu structură discretă este *omogen microscopic* dacă există o sferă de rază R, încît oriunde ar fi luată, pe suprafața sa există cel puțin două puncte omoloage în raport cu punctul de origine. R se numeşte *rază de omogenitate*. Fiind vorba de o structură discretă, fiecare punct al spațiului poate fi înconjurat de o sferă de rază r, astfel încît in interiorul său să nu existe nici un alt punct omolog. Mărimea r poartă numele de *rază de discontinuitate.* Raza de discontinuitate este întotdeauna mai mică decît raza de omogenitate. Sintetizînd, se poate vorbi de:

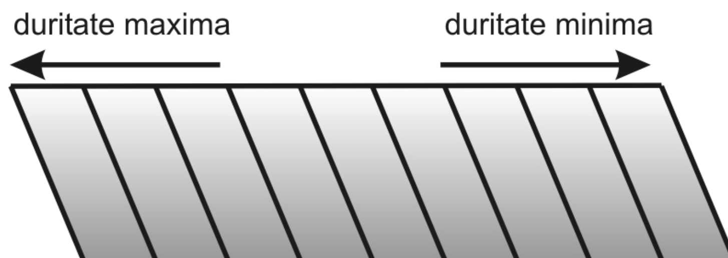
- *omogenitate reală* — definită atît la nivel macroscopic (spațiu continuu) cît şi la nivel microscopic (spațiu discret);
- *omogenitate statistică* — manifestată numai la nivel macroscopic.

Omogenitatea reală este caracteristică spațiului cristalin, iar cea statistică, spațiului amorf.

2. Anizotropia

Unele proprietăți ale cristalelor sînt *scalare* adică nu depind de orientare (exemplu: greutatea specifică). Altele, cum ar fi conductivitatea termică, refringența, viteza de creştere etc., depind puternic de direcția după care sînt măsurate; sînt aşa-numitele proprietăți *vectoriale.* Dacă acțiunea asupra cristalului este vectorială (intensitatea cîmpului electric şi inducția), atunci proprietatea care descrie legătura dintre ele (permitivitatea electrică) este *tensorială.* Există mai multe tipuri de proprietăți vectoriale, acestea putînd fi:

- *univectoriale (sau polare)* : definite prin direcţie, modul şi sens; sînt proprietăţi cu valori diferite în două sensuri opuse ale aceleiaşi direcţii. Exemplu: variaţia durităţii la zgîriere în două sensuri opuse ale unei direcţii pe o faţă de cristal oblică în raport cu un sistem de plane de clivaj (figura următoare).



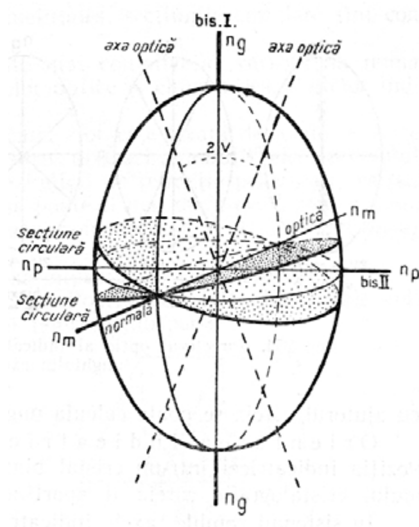
- *bivectoriale:* definite numai prin direcţie şi modul; sînt proprietăţi cu valori egale în două sensuri opuse ale aceleiaşi direcţii. Exemple: dilatarea termică, refringenţa etc.
- *continue:* prezintă o variaţie continuă cu direcţia; pot avea o *simetrie ridicată* (refringenţa cristalelor uniaxe) sau *scăzută* (refringenţa cristalelor biaxe).
- *discontinue:* prezintă o variaţie accentuată cu direcţia. Exemple: clivajul, viteza de creştere, viteza de dizolvare etc.

Dacă proprietatea substanţei nu se modifică în funcţie de direcţie sau, cu alte cuvinte, expresia acestei proprietăţi nu depinde de orientarea sistemului de coordonate la care este raportat cristalul se spune că substanţa respectivă este *izotropă* faţă de această proprietate. Dependenţa proprietăţilor faţă de direcţie defineşte *anizotropia.* Toate cristalele sînt anizotrope, cel puţin pentru una din proprietăţile lor. Anizotropia se manifestă şi în forma exterioară a cristalelor, uneori deosebit de pregnant, ce de exemplu în alungirea sau aspectul lor lamelar. Ea apare limpede în proprietăţile mecanice, de pildă în clivaj.

În conformitate cu legea omogenităţii macroscopice, putem raporta proprietatea **F** la orice punct luat arbitrar. Alegînd o origine oarecare a axelor de coordonate, anizotropia poate fi exprimată în cazul cel mai simplu ca o reprezentare a variaţiei proprietăţii **F** în funcţie de o direcţie n:

$$\mathbf{F}(n_1) \neq \mathbf{F}(n_2)$$

Descrierea intuitivă a anizotropiei unor proprietăţi se obţine prin construirea *suprafeţelor vectoriale (indicatrice)*, la care mărimea razei vectoare corespunde valorii măsurate, F.



Indicatricea optică biaxă: exemplu de variaţie a unei proprietăţi (refringenţa) în funcţie de direcţie

Anizotropia nu determină în mod necesar o variaţie a tuturor proprietăţilor, după cum nu este neapărat nevoie ca o proprietate să fie variantă după toate direcţiile. Dimpotrivă, se observă de

regulă o invarianță a proprietăților după anumite direcții care se modifică continuu sau discret, aceasta nefiind decît o altă manifestare a simetriei cristalelor.

3. Simetria

Simetria este una din cele mai generale legi ale fizicii şi ştiințelor naturii, în general; ea constituie baza cristalografiei, fiind caracteristică atît structurii cît şi proprietăților substanței cristaline. Se mai spune uneori că simetria este *proprietatea proprietăților cristalelor.* Chiar şi omogenitatea şi anizotropia cristalografică pot fi definite din punct de vedere al simetriei. Astfel, omogenitatea — independența proprietăților față de punctul de măsurare — nu este altceva decît invarianța față de orice translație arbitrară a acestui punct. Anizotropia — dependența proprietăților de direcție — se manifestă ca atare în cadrul simetriei, funcțiile care exprimă aceste proprietăți fiind ele însele simetrice.

Orice obiect (funcție, proprietate, figură geometrică etc.) poate fi supus ca întreg unor transformări în *spațiul variabilelor care îl definesc.* De exemplu, în spațiul tridimensional, un obiect poate fi deplasat, rotit sau oglindit. Dacă în urma unor astfel de transformări obiectul se transformă în el însuşi sau se suprapune pe o porțiune a spațiului identică cu el însuşi, adică el rămîne *invariant* la această transformare, spunem despre obiectul respectiv că este *simetric*, iar despre transformare că este *simetrică* sau *automorfă* — ceea ce subliniază faptul că spațiul îşi conservă structura în urma producerii transformării. Transformarea obiectului în el însuşi implică faptul că anumite părți ale lui vor suferi o transformare conformă cu alte părți care se află în alt loc. Aceasta semnifică existența în obiect a unor părți egale aflate unele față de altele într-o dispunere legică şi nu arbitrară, astfel încît suprapunerea lor să se poată face prin operații de simetrie. "Egalitatea" părților trebuie şi ea definită, adică trebuie să se ştie *în ce context* şi *după ce criterii (proprietăți, variabile etc.)* se consideră egalitatea. De altfel, în funcție de diferitele proprietăți şi nivele de investigare (macroscopic, fizic etc.), un obiect poate avea simetrii diferite.

Ca orice noțiune cu o valabilitate atît de extinsă si cu manifestări atît de diverse, simetria nu este uşor de definit. Există numeroase formulări de genul:

- simetria este proprietatea figurilor geometrice de a-şi repeta părțile sau, altfel spus, ca în diferite poziții să se suprapună cu poziția inițială (Fedorov, 1901);

- simetria este proprietatea obiectelor de a poseda un motiv repetabil la intervale regulate în jurul unui punct, de-a lungul unei direcții sau după un plan;

- simetria este proprietatea corpurilor de a fi bine echilibrate şi proporționate;

- simetria reprezintă invarianța obiectelor la anumite transformări din spațiul variabilelor care le definesc.

Fiecare dintre acestea scot în evidență înțelesuri importante ale noțiunii, ajutînd în acelaşi timp la o mai uşoară intuire a sa. Uneori însă, astfel de formulări sînt considerate prea ambigue pentru anumite scopuri concrete cum ar fi acela al deducerii tuturor transformărilor simetrice posibile ale unui obiect din spațiul tridimensional. Din acest punct de vedere se poate încerca o alta definiție pe care o vom pregăti prin introducerea cîtorva noțiuni.

În spațiul tridimensional **S** transformările simetrice conservă metrica acestuia, adică distanța între două puncte oarecare rămîne constantă în urma transformării: spațiul nu suferă încovoieri, dilatări sau contractări. De aceea se spune despre transformările simetrice ca sînt *izometrice* sau se numesc simplu *izometrii.*

Definiție: O izometrie α este o bijecție $\mathbf{S} \to \mathbf{S}$ cu proprietatea că pentru toate perechile de puncte $(\mathbf{u}, \mathbf{v}) \in \mathbf{S}$, distanța dintre **u** şi **v** este egală cu distanța dintre $\alpha(\mathbf{u})$ şi $\alpha(\mathbf{v})$. Dacă, în plus, există un punct $\mathbf{r} \in \mathbf{S}$, astfel încît α $(\mathbf{r}) = \mathbf{r}$, deci dacă cel puțin un punct al spațiului **S** rămîne imobil în urma izometriei, atunci se spune despre α că este o *izometrie punctuală.*

Definiție: Fie **B** o submulțime de puncte din **S** corespunzînd spațiului ocupat de un obiect. Se numeşte *simetrie a obiectului* mulțimea tuturor izometriilor α cu proprietatea că α **(B) = B** (adică toate izometriile care aduc obiectul în coincidență cu sine). Aici simetria are sensul unei mulțimi si nu al unei proprietăți.

Defintie: Se numeşte *element de simetrie* al unei izometrii punctuale α, mulțimea punctelor din spațiu imobile în raport cu α; un punct **p** $\in$ **S** este element de simetrie a lui α dacă α**(p) = p**.

OPERAȚII DE SIMETRIE

După cum arătam, simetria unui obiect poate fi studiată nu numai în sens geometric, ci şi în funcție de oricare din variabilele care descriu obiectul dat. Dacă numărul total de variabile este m, atunci se poate examina domeniul lor de variație ca un *spațiu cu m dimensiuni*, coordonatele unui punct al său fiind:

$$x_1,......,x_i,......,x_m$$

Fie **g** o operație care să realizeze o anumită transformare a coordonatelor spațiului. Dacă notăm cu **x** mulțimea acestor coordonate, se poate scrie:

$$\mathbf{g}\ [x_1...x_m] = x'_1...x'_m \quad \text{sau} \quad \mathbf{g}\ [\mathbf{x}] = x'$$

Definiție: O operație **g** față de care un obiect **F** (proprietate, funcție, figură) este invariant se numeşte *operație de simetrie*:

$$\mathbf{F}\ (x_1...x_m) = \mathbf{F}\ (\mathbf{g}\ [\ x_1...x_m]\ ) = \mathbf{F}\ (x'_1...x'_m) \quad \text{sau}$$

$$\mathbf{F}\ (\mathbf{x}) = \mathbf{F}\ (\mathbf{g}\ [\mathbf{x}]\ ) = \mathbf{F}\ (\mathbf{x'})$$

Pentru orice operație **g** care transformă variabilele **x** în **x'**, există o *transformare inversă*, $\mathbf{g^{-1}}$, care va transpune pe **x'** în **x**:

$$\mathbf{g^{-1}}[\mathbf{x'}] = \mathbf{x}$$

şi care este tot o operație de simetrie. O operație de simetrie poate fi interpretată în două moduri echivalente: o modificare a poziției punctelor obiectului într-un sistem de axe imobil sau o modificare a sistemului de coordonate cînd obiectul stă pe loc. Această dublă abordare ridică o problemă importantă a înțelegerii simetriei: dacă în urma transformării față de care obiectul este invariant acesta se transformă în el însuşi, atunci cum poate fi el deosebit de starea sa inițială sau cum putem şti că transformarea a avut loc? Evident, printr-un sistem de referință care să reflecte condițiile fizice sau geometrice exterioare lui, ceea ce face ca al doilea mod de abordare dintre cele amintite mai sus să fie mai adecvat.

IZOMETRII FUNDAMENTALE ALE SPAȚIULUI TRIDIMENSIONAL

Cristalele constituie obiecte în spațiul tridimensional. De aceea, teoria clasică a simetriei cristalelor este de fapt, teoria transformărilor simetrice ale spațiului tridimensional în el însuşi, în condițiile unor restricții impuse de existența rețelei cristaline.

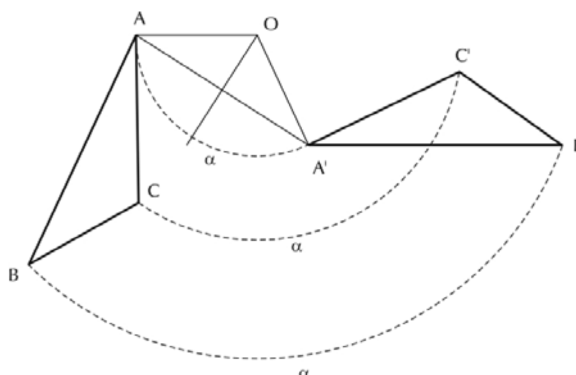
Transformările simetrice ale spațiului tridimensional sînt izometrii care pot fi reduse la un *transport paralel* numit *translație, rotație, reflexie*. Există şi altă posibilitate de reducere a izometriilor şi anume la *translație, rotație* şi *rotoinversie* (Boisen şi Gibbs 1985), dar în cele ce urmează nu va fi tratată decît prima variantă.

Izometriile nu se pot referi decît la părți congruente ale spațiului, însă două repere asimetrice pot fi congruente în două moduri distincte pe care le vom numi:

- *congruență de genul I*, cînd reperele asimetrice pot fi aduse în coincidență prin translație şi rotație;
- *congruență de genul II*, cînd pentru a face reperele să coincidă, este nevoie şi de reflexie.

Izometriile prin translație şi rotație se numesc *mişcări sau transformări de genul I*, iar cele care conțin reflexia, *mişcări sau transformări de genul II.*

Teorema lui Chasles. Orice mişcare a unui plan care îl suprapune pe el însuşi este fie o rotație, fie o translație. Considerăm două puncte cristalografice A şi A' avînd ca repere asimetrice triunghiurile ABC şi A'B'C'. Pentru a-l suprapune pe A peste A' trebuie aplicată o rotație în jurul punctului O (punct Chasles), aflat la intersecția mediatoarelor segmentelor AA', BB' şi CC' sau, spre exemplu, în jurul unui punct O de pe mediatoarea lui AA' astfel încît unghiul $\angle$ AOA' să fie egal cu unghiul dintre AB si A'B', acesta fiind şi unghiul de rotație necesar. Dacă AB este paralel cu A'B', punctul O se găseşte la infinit şi suprapunerea se poate face prin translație.

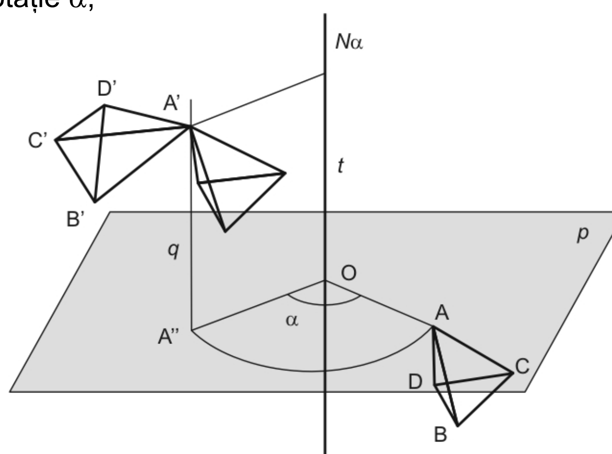


În spațiul tridimensional putem considera ca repere asimetrice fie două tetraedre congruente de genul I, fie două tetraedre congruente de genul II.

În primul caz (a se vedea figura de mai jos), cele două tetraedre ABCD şi A'B'C'D' luate oricum pot fi aduse în coincidență printr-o translație şi printr-o rotație cu un unghi α în jurul unui ax q. Perpendicular pe q se ia un plan P care îl conține pe A; translatăm pe A'B'C'D' de-a lungul lui q, pe distanța t, astfel încît A' să ajungă în planul P. Notăm proiecția lui A' pe planul P cu A''. Se poate stabili un punct O pe mediatoarea lui AA'', astfel încît unghiul AOA' să fie α. O este punctul Chasles pentru cele două tetraedre.

Dreapta N paralelă cu q şi care trece prin O se numeşte *axă de rotație elicoidală* şi are două componente:

- componenta de translație t;
- componenta de rotație α;



Rotația elicoidală

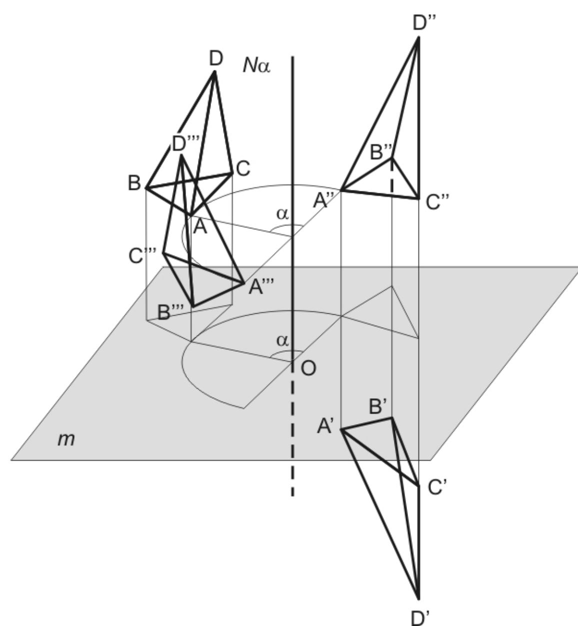
Rotația elicoidală este cea mai generală formă de izometrie de genul I; rotația simplă şi translația sînt cazuri particulare ale acestei mişcări:

- *dacă α = 0, izometria este o translație simplă;*
- *dacă t = 0, izometria este o rotație simplă.*

În mod analog se poate dovedi că *cea mai generală izometrie de genul II este rotația cu oglindire care implică:*

- *existența unei axe N în jurul căreia se produce o rotație cu unghi α;*
- *existența unui plan de oglindire m.*

Plasarea tetraedrelor asimetrice, congruente de genul II, se face astfel (vezi figura de mai jos): planul m intersectează pe N într-un punct O, astfel încît distanțele dintre punctele respective (A şi A' etc.) şi m să fie egale. Reflectîndu-l pe A'B'C'D' în m obținem tetraedrul A"B"C"D" care este congruent de genul I cu ABCD şi plasat la aceeaşi înălțime. Dacă se roteşte A"B"C"D" cu un unghi α în jurul unei axe N perpendiculare pe m şi care trece prin O, atunci A"B"C"D" şi ABCD se suprapun.



Reflexia cu oglindire

Cazurile particulare ale rotației cu oglindire sînt:

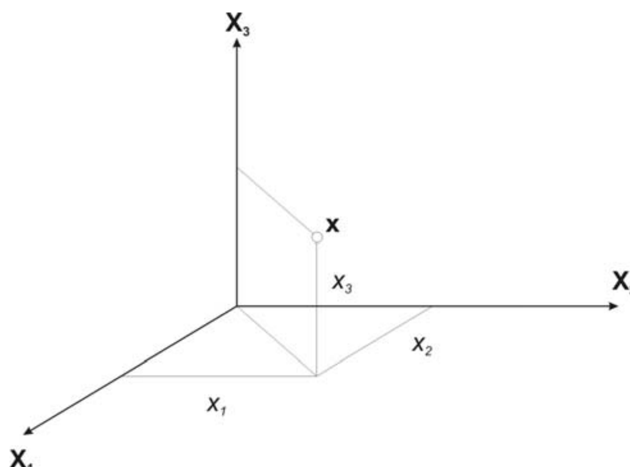
- reflexia (cînd α = 0);
- reflexia cu translație (cînd N se găseşte la ∞);
- inversiunea (cînd $\alpha = \pi$) ,

adică transformarea prin *centru de simetrie* (un punct cu proprietatea că orice dreaptă care îl străbate se transformă în sine, schimbîndu-şi sensul). De altfel, rotația cu oglindire poate fi înlocuită cu o *rotație combinată cu inversiune (rotoinversie)* care diferă de prima numai prin unghiul de rotație $\beta = \alpha - \pi$.

În spațiul cristalin, toate aceste transformări sînt posibile numai pentru anumite valori ale componentelor unghiulare. În ceea ce priveşte simetria formelor exterioare ale unui cristal, aceasta poate cuprinde numai izometrii punctuale (în care nu este implicată translația): rotații, reflexii, inversiuni, rotoreflexii (sau rotoinversii). Din această perspectivă, nu este posibilă combinarea reflexiei cu inversiunea, ambele fiind cazuri particulare ale aceleiaşi izometrii generale cu componenta de α = 0 şi respectiv, $\alpha = \pi$, ceea ce nu se poate obține simultan. De fapt, combinația elementelor de simetrie corespunzătoare duce la apariția unei axe de rotație de ordin par.

SCRIEREA ANALITICĂ A OPERAȚIILOR DE SIMETRIE

Alegem în spațiu un sistem cartezian de coordonate X_1,X_2,X_3, dextrogir.



Transformarea g[x] a spațiului tridimensional este definită de următoarele ecuații:

$$[x'_1, x'_2, x'_3] = g[x_1, x_2, x_3]$$

$$x'_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_1$$
$$x'_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_2$$
$$x'_3 = a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_3$$

sau, sub formă matricială:

$$x_i' = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{Vmatrix} x_j + a_i \quad (i, j = 1,2,3)$$

sau, sub formă de operatori:

$$\mathbf{x' = Ax + t}$$

unde **A** reprezintă transformările punctuale (rotații simple, rotoreflexii, inversii etc.), iar **t**, translația cu componentele a_i.

Condiția de izometrie, adică de invarianță a distanțelor dintre puncte la aplicarea unei transformări are forma:

$$|x - y| = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + (x_3 - y_3)^2} = |x' - y'|$$

Suma de sub radical se poate scrie ca un produs scalar de forma:

$$< x - y \, , \, x - y > \text{ sau, notînd } x - y \text{ cu } z, \text{ ca: } < z \, , \, z >$$

Dacă notăm componentele vectorului z pe axele unui sistem ortogonal de axe cu z_1, z_2, z_3, atunci:

$$< z,z > = \begin{Vmatrix} z_1 z_2 z_3 \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{Vmatrix} = z^t z$$

Totodată, x' şi y' se pot scrie ca:

$$x' = Ax + t$$
$$y' = Ay + t$$

iar $|x' - y'|$ se poate înlocui cu:

$$|x' - y'| = \sqrt{< Ax + t - Ay - t, Ax + t - Ay - t >}$$

$$|x' - y'| = \sqrt{< A(x - y), A(x - y) >}$$

$$|x' - y'| = \sqrt{< Az, Az >}$$

$$|x' - y'| = \sqrt{< (Az)^t, Az >}$$

Condiția de izometrie devine:

$$z^t z = z^t A^t A z$$

din care rezultă că $A^t A = 1$, adică determinantul matricii A este întotdeauna egal cu ± 1:

$$| a_{ij} | = \pm 1$$

Cazuri particulare

a) Translația — constă din deplasarea tuturor punctelor x ale spațiului în aceeaşi direcție şi cu acelaşi vector unitar **t**:

$\mathbf{x'} = \mathbf{x} + \mathbf{t}$, $a_{ii} = 1$, $a_{ij} = 0$ pentru $i \neq j$ şi cel puțin una dintre valorile a_i este nenulă;

b) Rotația

— rotația în jurul lui X_1:

$$\begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{Vmatrix}$$

— rotația în jurul lui X_2:

$$\begin{Vmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{Vmatrix}$$

— rotația în jurul lui X_3:

$$\begin{Vmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}$$

— rotația cu 120° în jurul lui [111] — axă de ordinul 3 în sistemul cubic:

$$\begin{Vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{Vmatrix}$$

c) Reflexia.

—reflexie după X_1OX_3:

$$\begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}$$

—reflexie după X_2OX_3:

$$\begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}$$

d) Inversia.

$$\begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{Vmatrix}$$

RELAȚII ŞI DIFERENȚE ÎNTRE OPERAȚIILE DE GENUL I ŞI DE GENUL II

Matricile operațiilor de genul I au determinantul egal cu 1:

$$\left| a_{ij} \right|_{g^{I}} = 1$$

Produsul (efectuarea succesivă) de un număr q de ori a unei astfel de operații: $g_1^{I}, g_2^{I}, \ldots, g_q^{I} = g_r$ are determinantul:

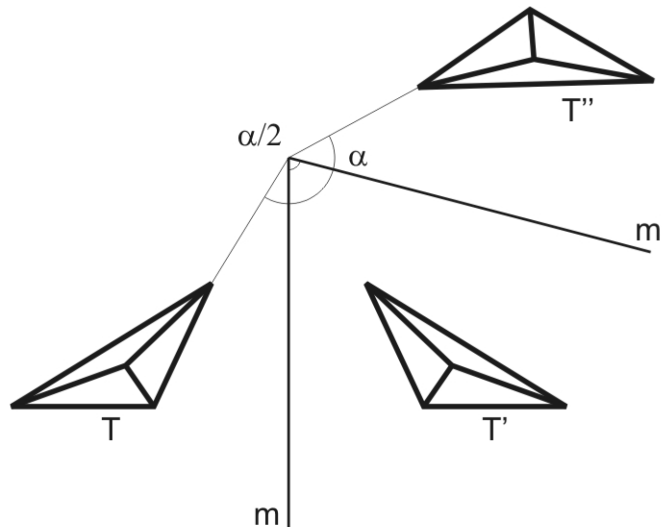
$$\left| a_{ij} \right|_{g_r} = (+1)^{q} = 1$$

Deci produsul oricărui număr de operații de genul I este tot o operație de genul I.

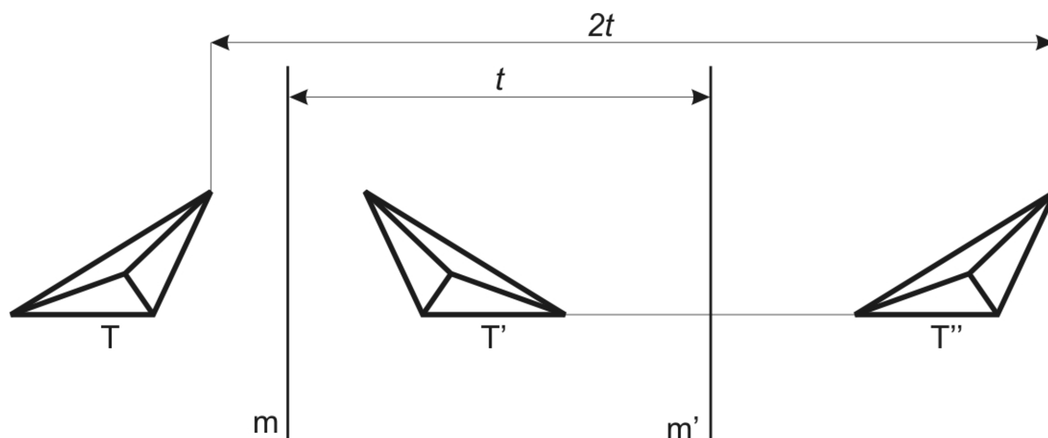
Pentru operațiile de genul II, determinantul este întotdeauna egal cu -1:

$$\left| a_{ij} \right|_{g^{II}} = -1$$

Astfel, nici o mişcare de genul II nu poate fi obținută dintr-o mişcare de genul I. În schimb, un număr par de operații de genul II, reprezintă o operație de genul I. Spre exemplu, reflexiile succesive după două plane care fac între ele un unghi $\alpha \neq 0$, pot fi înlocuite cu o axă de rotație avînd unghiul elementar 2α.



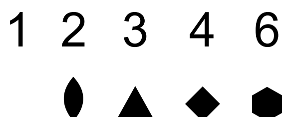
Dacă cele două reflexii se produc după plane paralele aflate la distanța t, rezultatul este o translație pe distanța 2t.



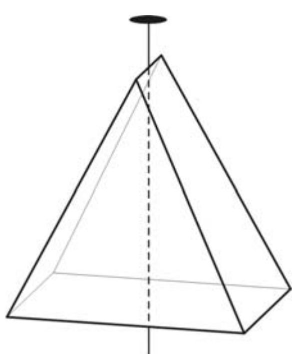
SINTEZA ŞI NOTAȚIA ELEMENTELOR DE SIMETRIE

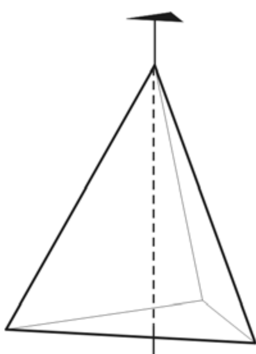
ELEMENTE DE SIMETRIE SIMPLE

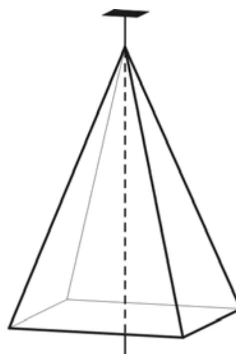
Axa de rotație. La rotația cu unghi elementar $\alpha = 2\pi / N$, numărul întreg N indică *ordinul axei* şi arată de cîte ori se suprapune cristalul pe el însuşi în timpul unei rotații complete. În notația internațională Hermann - Mauguin, axele de simetrie sînt simbolizate printr-o cifră care indică ordinul:

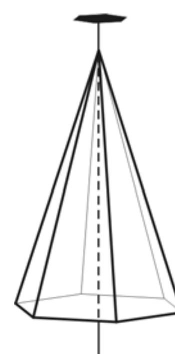


Rotația de ordin 1 corespunde unui unghi elementar $\alpha = 2\pi$. Toate obiectele posedă o infinitate de axe de rotație de ordinul 1. Din acest motiv, rotația de ordinul 1 nu este relevantă pentru cristalografie, operația fiind utilizată doar în formalismul matematic al simetriei, ca *operație unitate* sau *element neutru e.*

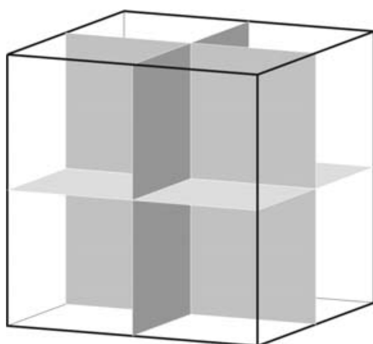

Axă de simetrie de ordinul 2 (α = 180°)

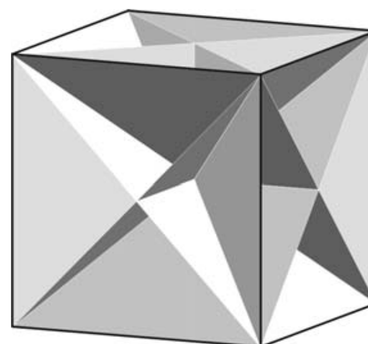

Axă de simetrie de ordinul 3 (α = 120°)


Axă de simetrie de ordinul 4 (α = 90°)


Axă de simetrie de ordinul 6 (α = 60°)

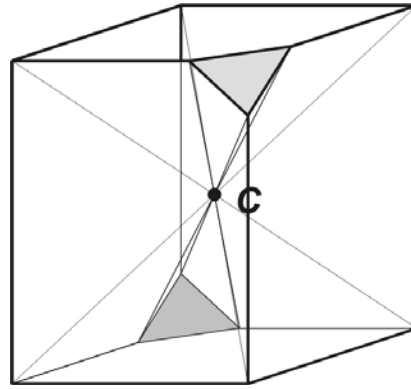
Planul de reflexie sau *planul de simetrie* se notează cu *m* de la "mirror" (oglindă).





Plane de simetrie ale unui cristal cubic

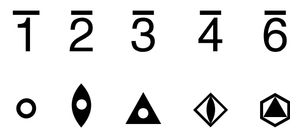
Centrul de simetrie reprezintă un punct din cristal de o parte şi de alta a căruia, la distanțe egale se găsesc puncte simetric echivalente. Existența centrului de simetrie este relevată, între altele, de faptul că un cristal centric are toate fețele paralele două cîte două. Centrul de simetrie se notează cu $\bar{1}$ (a se vedea explicația în cele de mai jos).



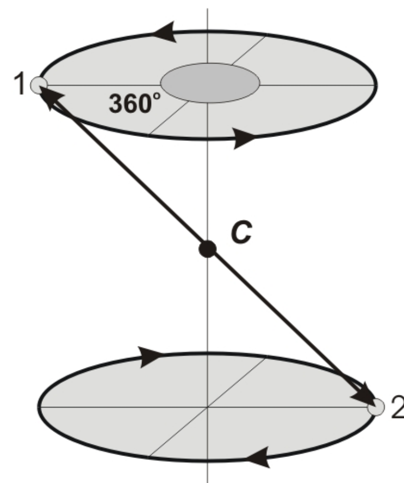
*Centrul de simetrie **C** al unui cristal*

ELEMENTE DE SIMETRIE COMPUSE

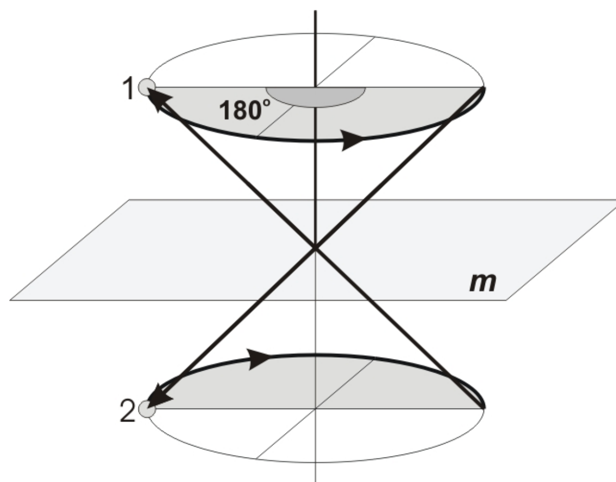
Axa de rotoinversie reprezintă o combinație între o rotație cu unghi „elementar” α şi o inversie după un punct din cristal. În principiu, acest element de simetrie combinat ar avea sens numai în măsura în care rotația cu unghi α *nu ar produce o suprapunere simetrică a cristalului pe el însuşi*, iar punctul de inversie *nu ar reprezenta un centru de simetrie de-sine-stătător în cristal.* Pe de altă parte, unui astfel de element i s-ar putea impune şi condiția ca revenirea în poziția inițială să se facă după un număr de rotații-inversii egal cu N = $360^o/\alpha$. După cum vom vedea în exemplele de mai jos, acest lucru nu este posibil pentru orice α. În sistemul internațional, axele de rotoinversie se notează astfel:



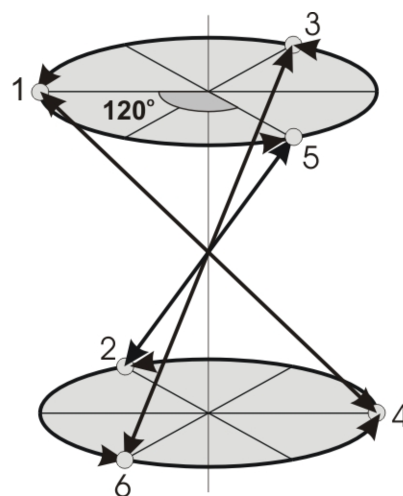
Axa de rotoinversie de ordinul 1. Punctul 1 – care reprezintă un punct oarecare din cristal – execută o mişcare de rotație cu un unghi α de 360 ^{o} urmată de o inversie în jurul unui punct central. Se obține punctul simetric echivalent 2. Pentru a ajunge din nou în 1, punctul 2 este supus aceluiaşi ciclu de mişcări. După cum se observă, rotațiile au produs suprapunerea punctelor 1 şi respectiv 2, pe el însele. De asemenea, configurația finală arată că punctul 1 este simetricul lui 2 în raport cu un centru de simetrie de-sine-stătător în cristal. Din acest motiv, vom folosi simbolul $\bar{1}$ al axei de rotoinversie de ordinul 1 pentru a desemna existența centrului de simetrie.



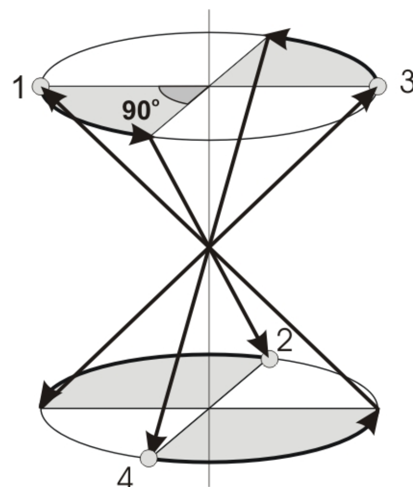
Axa de rotoinversie de ordinul 2. Punctul 1 – execută o mişcare de rotație cu un unghi α de 180 ^{o} urmată de o inversie în jurul unui punct central. Se obține punctul simetric echivalent 2 de la care, pentru a reveni în 1, se efectuează un nou ciclu de rotație şi inversie. Cele două rotații nu au condus fiecare în parte la suprapuneri simetrice, iar configurația finală arată nu denotă existența unui centru de simetrie de-sine-stătător. De asemenea, rotoinversia s-a încheiat în două mişcări, în conformitate cu ordinul prescris al axei. Cu toate acestea, se observă că punctele 1 şi 2 sînt reciproc simetrice printr-un plan de simetrie ***m*** perpendicular pe axa $\bar{2}$. De aceea, nu vom utiliza axele de rotoinversie de ordinul 2, preferînd înlocuirea acestora cu plane de simetrie.



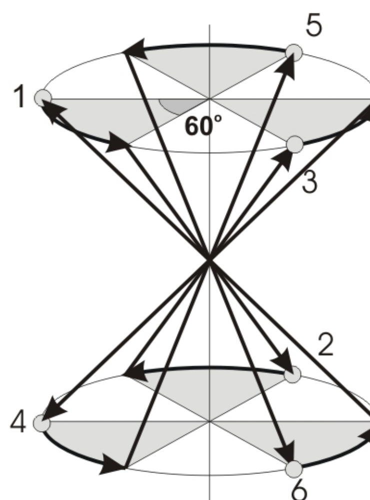
Axa de rotoinversie de ordinul 3. Reprezintă un alt exemplu de abatere de la regula suprapunerii simetrice în urma aplicării separate a unei componente de rotoinversie, precum şi a celei privind compatibilitatea dintre ordinul axei şi numărul de rotoinversii necesar completării ciclului. În cazul acestei axe, practic, toate rotațiile întîlnesc puncte simetric echivalente, iar configurația finală a punctelor denotă prezența unui centru de simetrie. Este de urmărit însă, echivalența acestei axe cu cea de rotoreflexie de ordinul 6, descrisă mai departe, în acest capitol.



Axa de rotoinversie de ordinul 4. În acest caz, punctele simetric echivalente se obțin numai prin aplicarea concomitentă a unei rotații şi a unei inversii. De asemenea, ciclul complet se încheie după patru mişcări, în concordanță cu ordinul axei.

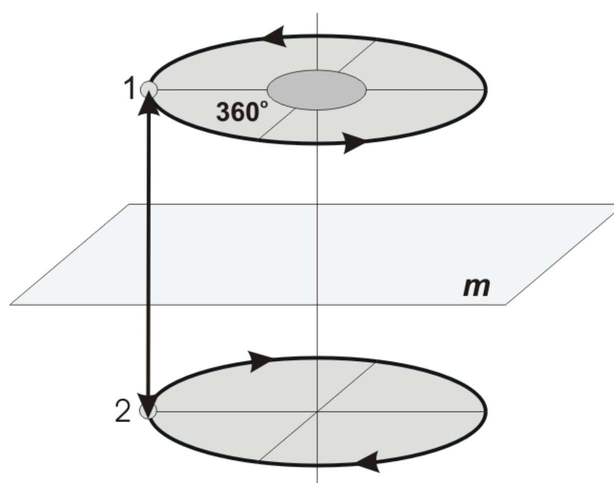


Axa de rotoinversie de ordinul 6. Această axă respectă la rândul său regula suprapunerilor simetrice şi a numărului de mişcări de rotoinversie pentru o rotație completă. Configurația finală a punctelor simetric echivalente corespunde unui cristal lipsit de centru de simetrie.

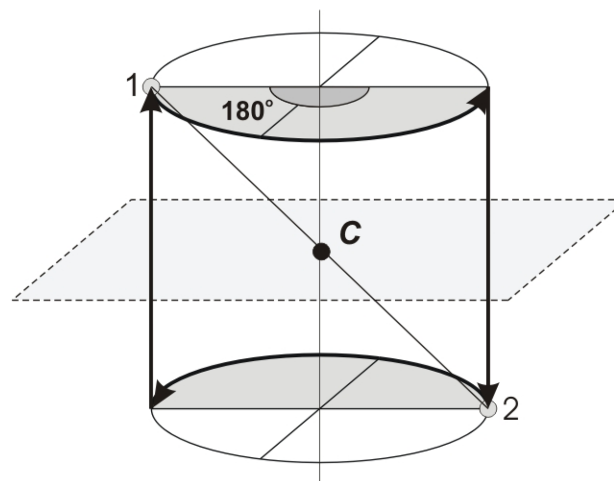


Axa de rotoreflexie presupune aplicarea combinată a unei rotații cu unghi „elementar" α şi a unei reflexii după un plan perpendicular pe axa de rotație. Şi în acest caz se poate impune regula ca rotațiile separate să nu conducă la suprapuneri simetrice, iar planul de reflexie să nu constituie un plan de simetrie în cristal. În plus, la fel ca în cazul rotoinversiei, se poate impune ca numărul de rotoreflexii necesare completării unui ciclu de suprapuneri să fie egal cu ordinul axei respective.

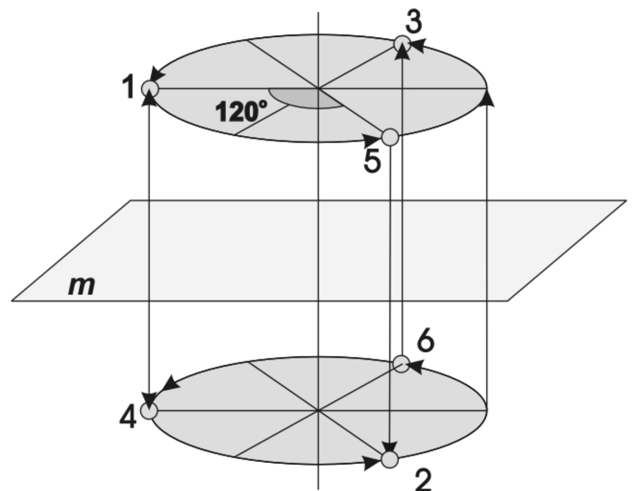
Axa de rotoreflexie de ordinul 1. Această axă produce suprapuneri simetrice în urma aplicării componentelor de rotație. Ciclul complet de transformări se produce prin două mişcări de rotoinversie, iar ansamblul final al punctelor denotă prezența unui plan de simetrie perpendicular pe axa de rotoinversie. Această axă echivalează cu $\bar{2}$, putînd fi înlocuită cu un plan de simetrie.



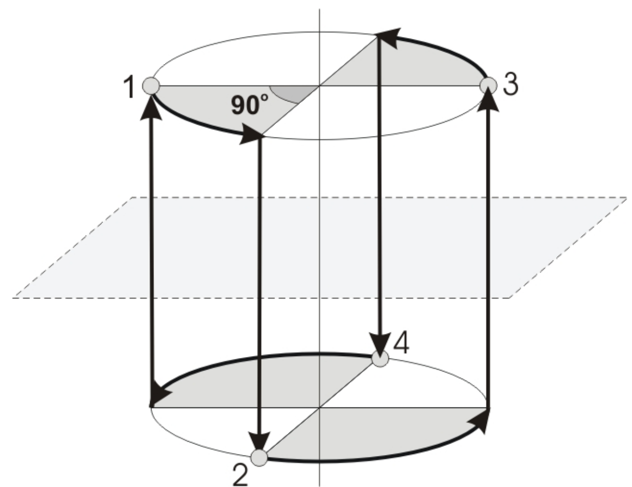
Axa de rotoreflexie de ordinul 2. Prin rotirea punctului 1 cu 180 ^{o} şi reflectarea acestuia după un plan perpendicular pe axa de rotație, se generează punctul simetric echivalent 2. La rîndul său, punctul 2 este rotit şi reflectat suprapunîndu-se simetric peste punctul inițial 1. Se remarcă echivalența acestei axe cu cea de rotoinversie de ordinul 1. Aşadar axa de rotoreflexie de ordinul 2 reprezintă centrul de simetrie.



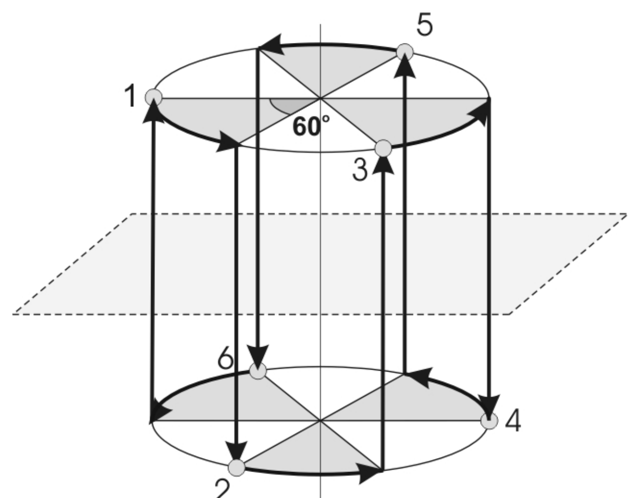
Axa de rotoreflexie de ordinul 3. Această axă reprezintă un nou exemplu de abatere de la condiția impusă privind suprapunerile simetrice rezultate în urma aplicării rotațiilor. De asemenea, se observă că planul utilizat în mişcarea de rotoreflexie este de fapt, un plan de simetrie al cristalului. Ciclu complet de transformări se realizează din şase mişcări. Axa echivalează cu cea de rotoinversie de ordinul 6.



Axa de rotoreflexie de ordinul 4. Axa relevă un comportament pe deplin conform cu regula impusă mai sus. Nu apar suprapuneri prin rotație, iar plan utilizat nu are funcție de plan de simetrie. Această axă echivalează cu $\bar{4}$.



Axa de rotoreflexie de ordinul 6. Această axă încheie un ciclu complet de transformări din şase rotații de cîte 60 ° combinate cu reflexii după un plan care nu funcționează ca plan de simetrie independent în cristal. Axa reprezintă echivalenta unei axe $\bar{3}$.



Recapitulînd, între axele de rotoinversie şi cele de rotoreflexie descrise, se constată următoarele echivalenţe :

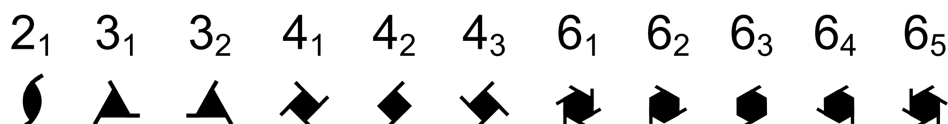
Axă de rotoinversie	Axă de rotoreflexie echivalentă	Alte elemente de simetrie echivalente	Simbol utilizat în sistemul internaţional de notare
Ordinul 1	Ordinul 2 *	Centru de simetrie	$\bar{1}$
Ordinul 2	Ordinul 1	Plan de simetrie perpendicular pe axă	m
Ordinul 3	Ordinul 6	Axă simplă de ordinul 3 + centru de simetrie	$\bar{3}$ **
Ordinul 4	Ordinul 4	Axă de ordinul 2	$\bar{4}$
Ordinul 6	Ordinul 3	Axă simplă de ordinul 3 perpendiculară pe un plan de simetrie	$\bar{6}$

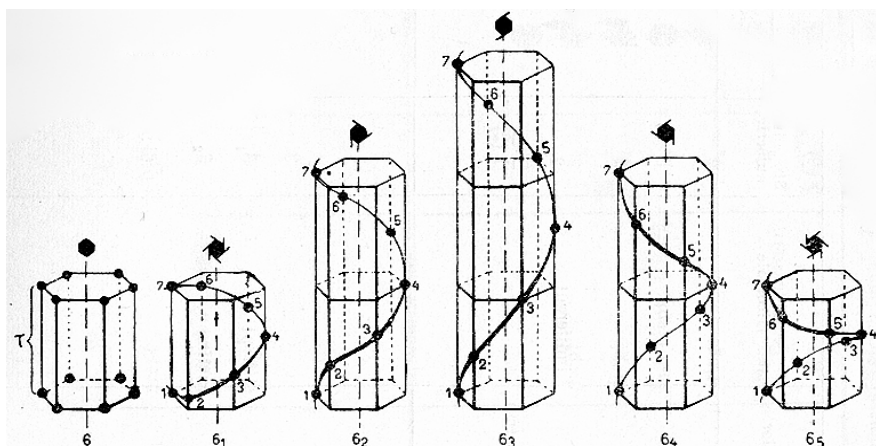
* *Căsuţele umbrite indică axe «proprii » - care nu generează suprapuneri de rotaţie şi nici nu conduc la apariţia centrului de simetrie sau a unui plan de simetrie*
** *Din raţiuni de omogenizare a scrierii, în sistemul internaţional se păstrează notaţia $\bar{3}$, aceasta desemnînd însă fie combinaţia 3 + $\bar{1}$, fie o axă "proprie" de rotoreflexie de ordinul 6.*

Elementele enumerate sînt caracteristice atît izometriilor punctuale cît şi celor spaţiale. În simetria spaţială apar elemente cu componente de translaţie.

Axa de rotaţie elicoidală combină o componentă de rotaţie $\alpha = 2\pi / N$ şi una de translaţie $t = q \cdot t_t / N$, unde N este ordinul de rotaţie (2,3,4,6), q este *indicele rotaţiei elicoidale* şi reprezintă fracţiunea din translaţia completă t corespunzătoare unei rotaţii de 360°, la care se obţine un punct simetric echivalent în urma unei rotaţii dextrogire cu unghi α. Pentru q<N/2, axele elicoidale sînt *dextrogire*, iar pentru q>N/2, *levogire*. Cînd q = N/2, mişcările în ambele sensuri sînt echivalente, axele fiind şi drepte şi stîngi în acelaşi timp. Axa elicoidală se notează N_q. De exemplu, notaţia 6_2 arată că multiplicările simetrice corespunzătoare unui unghi $\alpha = 360^o/6$ au loc la distanţe egale cu 2/6 = 1/3 din translaţia totală.

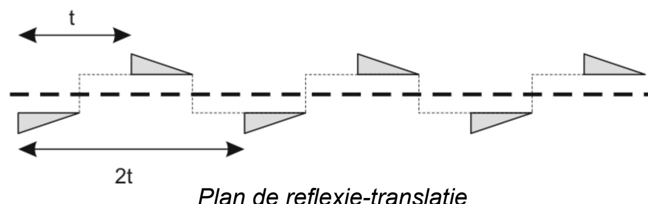
2_1 3_1 3_2 4_1 4_2 4_3 6_1 6_2 6_3 6_4 6_5





Axe de rotaţie elicoidală de ordinul 6. Se observă că 6_1 şi 6_2 (axe dextrogire) sînt enantiomorfele axelor 6_5 şi respectiv 6_4 (axe levogire)

Planul de reflexie-translație (alunecare) combină o operație de reflexie după un plan care nu reprezintă plan de simetrie al rețelei cristaline, cu o translație t în direcția planului. Prin repetarea operației de reflexie-translație, componenta t se dublează, iar distanța obținută — 2t, trebuie să coincidă cu periodicitatea rețelei cristaline în direcția respectivă.

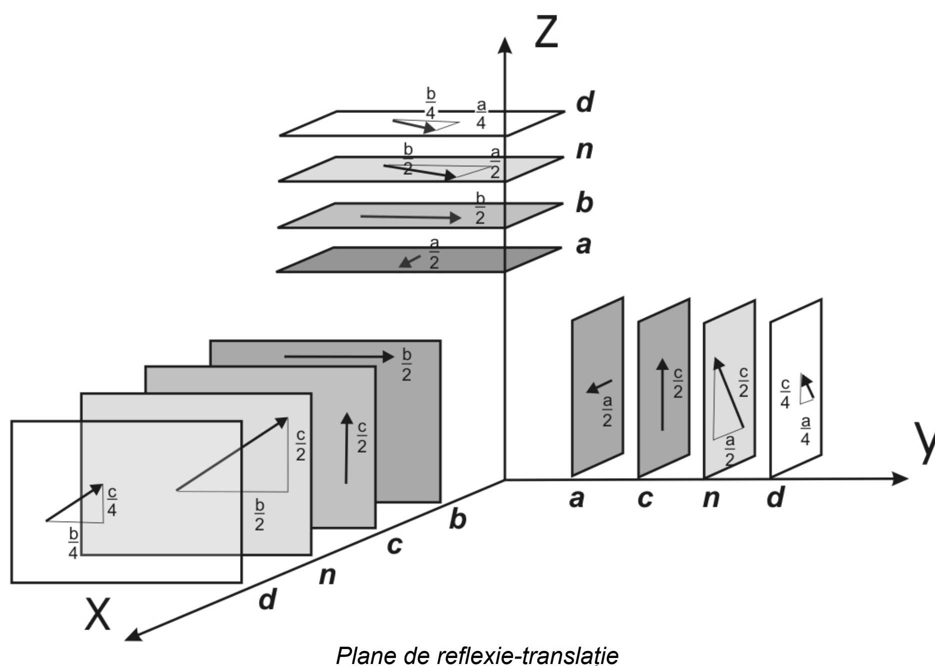


Plan de reflexie-translație

Planele de reflexie-translație se notează cu *a, b c*, *n* sau *d*, după cum urmează:

Plan de reflexie-translație	Direcția şi lungimea translației	Axe de coordonate perpendiculare
a	În lungul axei X, cu o semilungime din perioada acestei axe ($\frac{a}{2}$)	Y sauZ
b	În lungul axei Z, cu o semilungime din perioada acestei axe ($\frac{b}{2}$)	X sau Z
c	În lungul axei Z, cu o semilungime din perioada acestei axe ($\frac{c}{2}$)	X sau Y
n	În una din direcțiile cu componentele: $\frac{a}{2},\frac{b}{2}$; $\frac{a}{2},\frac{c}{2}$ sau $\frac{b}{2},\frac{a}{2}$ cu o lungime egală cu $\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{2}$; $\frac{\sqrt{a^2+c^2}}{2}$; $\frac{\sqrt{b^2+c^2}}{2}$	X, Y sau Z
d	În una din direcțiile cu componentele: $\frac{a}{4},\frac{b}{4}$; $\frac{a}{4},\frac{c}{4}$ sau $\frac{b}{4},\frac{a}{4}$ cu o lungime egală cu $\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{4}$, $\frac{\sqrt{a^2+c^2}}{4}$ sau $\frac{\sqrt{b^2+c^2}}{4}$	X, Y sau Z

În figura următoare este redat sinopticul planelor de reflexie-translație.



Plane de reflexie-translație

SISTEME DE CRISTALIZARE

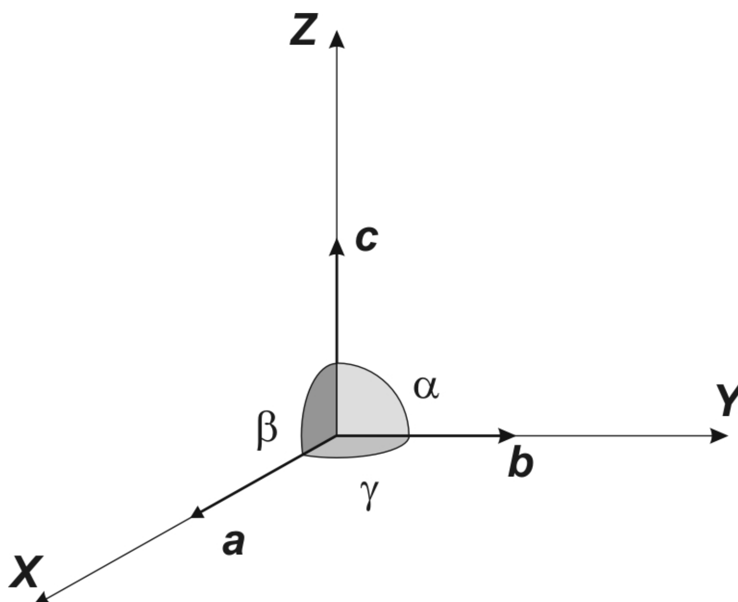
Fiecare cristal are un set caracteristic de transformări de simetrie. În funcție de aceste transformări, cristalele se pot clasifica în *şapte sisteme cristalografice*:

Sistem cristalografic	**Simetria diagnostică (minimală)**
Cubic	Patru axe de ordinul 3
Tetragonal	O axă (principală) de ordinul 4 simplă sau de rotoinversie
Hexagonal	O axă (principală) de ordinul 6 simplă sau de rotoinversie
Trigonal	O axă (principală) de ordinul 3 simplă sau de rotoinversie
Rombic	Ordinul maxim al axelor de simetrie este 2; există cel puțin trei elemente de simetrie
Monoclinic	O axă de ordinul 2 şi/sau un plan de simetrie perpendicular
Triclinic	Fără axe sau plane de simetrie; simetria maximă este reprezentată de un centru de simetrie

SISTEME DE AXE DE REFERINȚĂ

Efectuarea unor măsurători şi calcule cristalografice, precum şi tratamentul matematic al operațiilor de simetrie impun raportarea cristalelor la un sistem de axe de referință. Pentru a facilita aceste măsurători, sistemele de axe de referință pot lua diverse forme în funcție de simetria caracteristică a cristalelor. Parametrii unui sistem dextrogir de axe de coordonate X,Y,Z sînt următorii:

α – unghiul dintre axele Y şi Z
β – unghiul dintre axele X şi Z
γ – unghiul dintre axele X şi Y
a – versorul (vectorul elementar, perioada) axei X
b – versorul axei Y
c – versorul axei Z



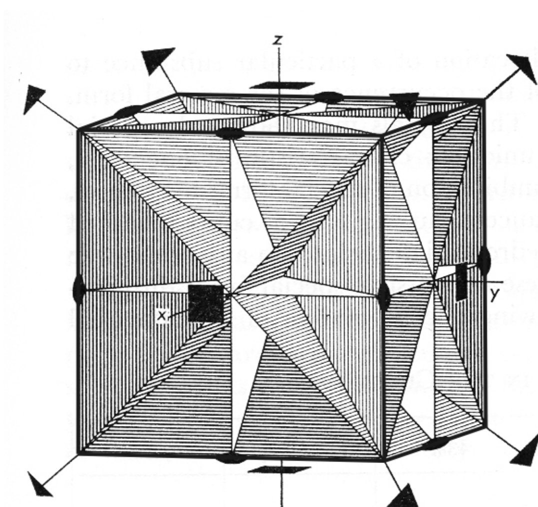
Ansamblul acestor parametri poartă denumirea de *relație axială*, el caracterizînd complet un sistem de axe de referință.

Pentru ca astfel de sisteme de axe să fie eficiente din punct de vedere al măsurătorilor cristalografice, acestea trebuie orientate judicios în funcție de simetria cristalului. Există şase astfel de sisteme de axe de coordonate, numite *singonii*, ale căror relații axiale şi reguli de orientare cristalografică sînt redate în tabelul următor.

Singonia	Relația axială	Sistem cristalografic	Orientarea cristalografică
Cubică	a = b = c $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Cubic	Cele trei axe de coordonate (identice) se orientează paralel cu cele trei axe 4, $\bar{4}$ sau 2
Tetragonală	a = b ≠ c $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Tetragonal	Axa Z se orientează paralel cu unica axă 4 sau $\bar{4}$. Axele X şi Y (identice) se orientează perpendicular pe plane care conțin axa principală sau paralel cu axe de ordinul 2 perpendiculare pe axa principală
Hexagonală	a = b ≠ c $\alpha = \beta = 90^o; \gamma = 120^o$	Hexagonal Trigonal	Axa Z se orientează paralel cu unica axă de 6, $\bar{6}$, 3 sau $\bar{3}$. Axele X şi Y (identice) se orientează perpendicular pe plane care conțin axa principală sau paralel cu axe de ordinul 2 perpendiculare pe axa principală
Rombică	a ≠ b ≠ c $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	Rombic	Axele X,Y,Z se orientează perpendicular pe planele de simetrie sau paralel cu axele 2. Dacă există o singură axă 2, aceasta va fi paralelă cu axa Z. De preferință, axa Z va fi paralelă cu zona (alungirea) cea mai dezvoltată a cristalului.
Monoclinică	a ≠ b ≠ c $\alpha = \gamma = 90^o; \beta \neq 90^o$	Monoclinic	Axa Y se orientează paralel cu unica axă 2 şi/sau cu unica normală la planul de simetrie. Axa Z se alege perpendiculară pe Y şi paralelă cu zona (alungirea) cea mai dezvoltată a cristalului. Axa X se alege perpendiculară pe Y şi paralelă cu o muchie reală sau posibilă din zona rămasă disponibilă.
Triclinic	a ≠ b ≠ c $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$	Triclinic	Cele trei axe se orientează paralel cu cele trei axe de zonă sau cu muchii reale sau posibile ale cristalului

REPREZENTAREA MORFOLOGIEI ŞI SIMETRIEI CRISTALELOR – PROIECȚIA STEREOGRAFICĂ

Reprezentarea a morfologiei unui cristal şi a elementelor de simetrie caracteristice acestuia poate prin proiecție stereografică constituie un mijloc facil şi eficient de redare grafică, permițînd în acelaşi timp măsurarea precisă a unghiurilor dintre diverse direcții ale cristalului. Această reprezentare este menită să înlocuiască o redare în axonometrie sau perspectivă care, deşi mai intuitivă, este mult mai laborioasă, necesitînd mijloace tehnice şi îndemînare mult mai avansate. De altfel, reprezentarea în axonometrie sau perspectivă permite într-o mult mai mică măsură citirea directă a unor unghiuri caracteristice.

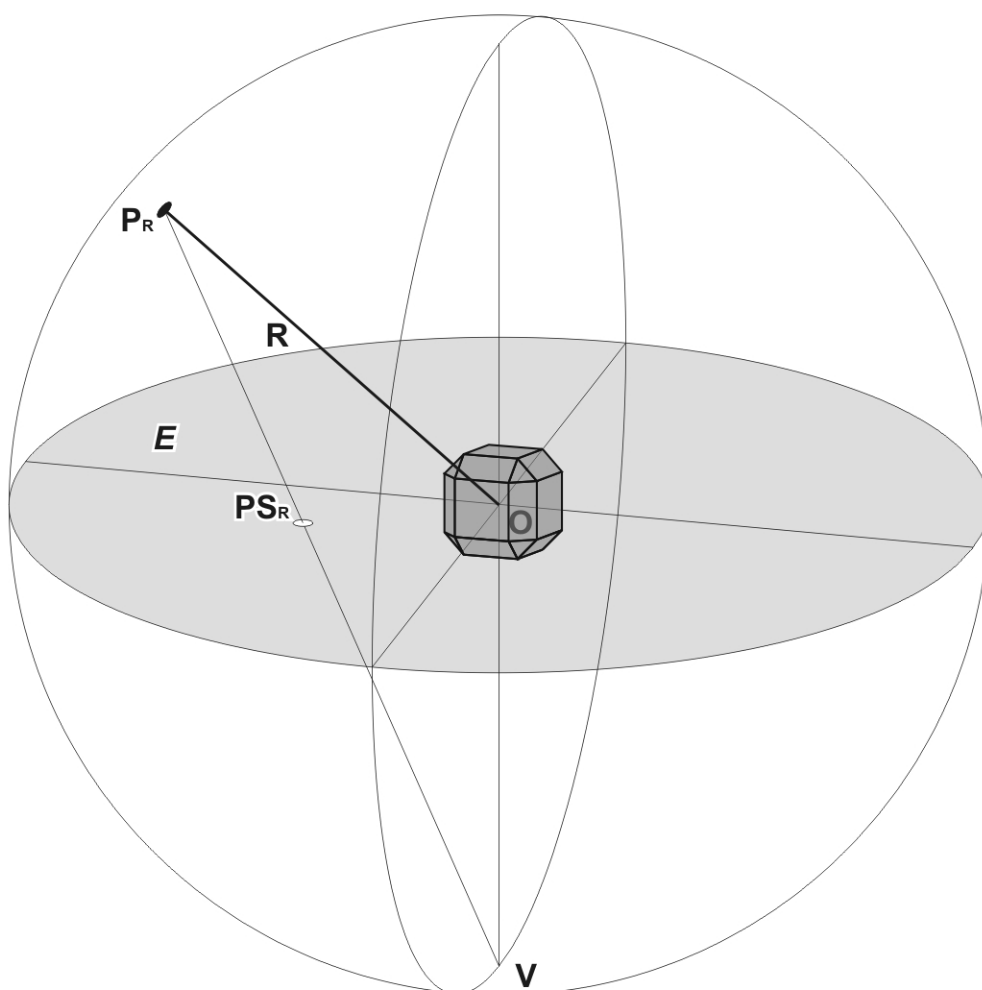


Morfologia şi elementele de simetrie ale unui cristal cubic redate în axonometrie. Incercați ca printr-un simplu examen vizual să determinați unghiul dintre o axă de ordinul 4 şi o axă învecinată de ordinul 3.

PRINCIPIUL PROIECȚIEI STEREOGRAFICE

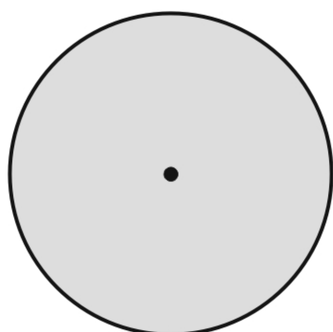
Se consideră un cristal plasat în centrul unei sfere de rază nedeterminată. Notăm cu **R** o direcție din acest cristal (ex. o axă de ordinul 3) şi cu **M** un plan (ex. un plan de simetrie diagonal al cristalului cubic).

Proiecția stereografică a unei direcții. Prelungim direcția **R** pînă cînd intersectează sfera de proiecție. Punctul $\mathbf{P_R}$ reprezintă *proiecția sferică a direcției **R***. Unim polul emisferei opuse – numit *punct vizual **V*** – cu proiecția sferică $\mathbf{P_R}$. Punctul de intersecție $\mathbf{PS_D}$ al segmentului $\mathbf{VP_R}$ cu planul ecuatorial ***E*** al sferei reprezintă *proiecția stereografică a direcției **R***.

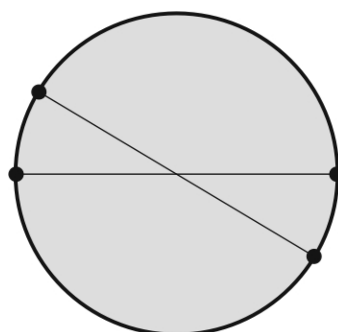


*Proiecția stereografică a unei direcții **R**.*

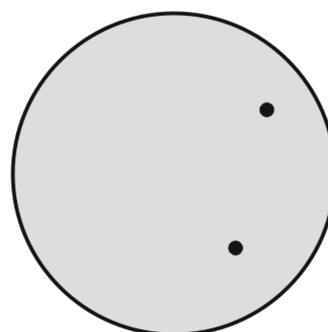
Aşadar, proiecția stereografică a unei direcții este reprezentată de un punct. Putem distinge următoarele cazuri particulare:



Direcție verticală

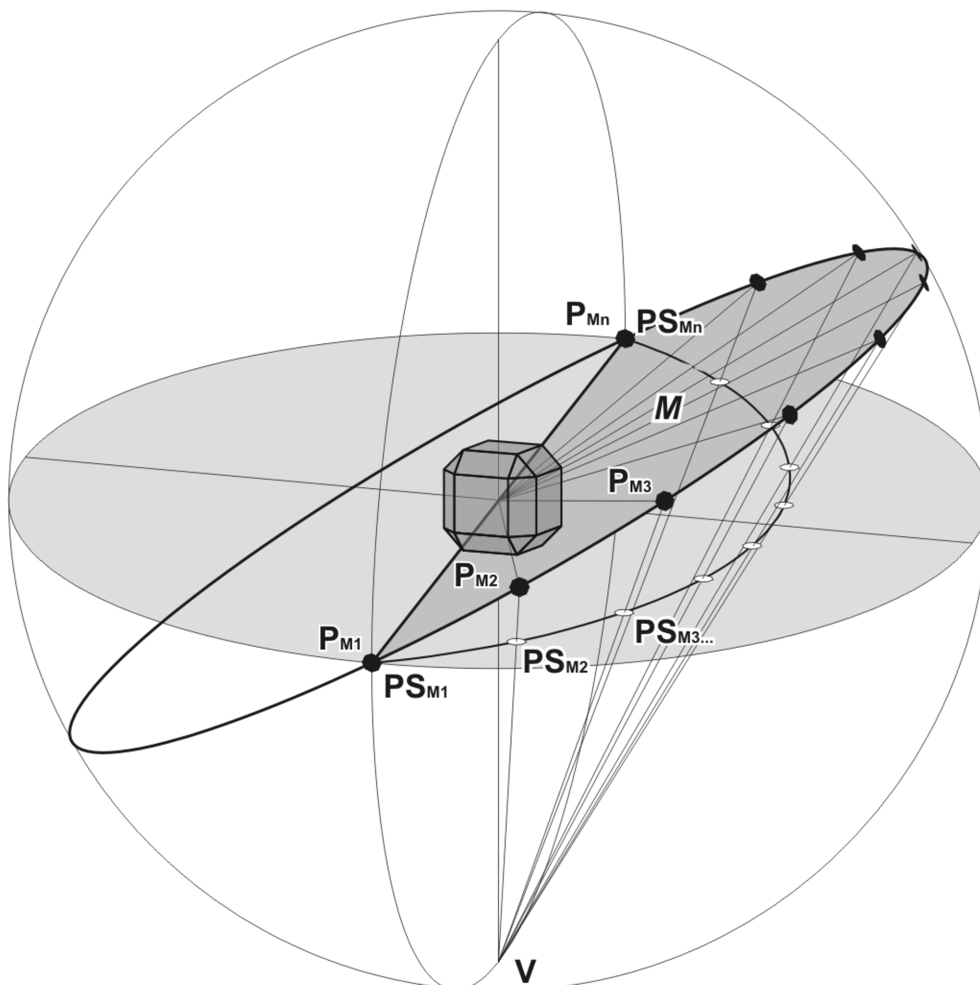


Direcții orizontale



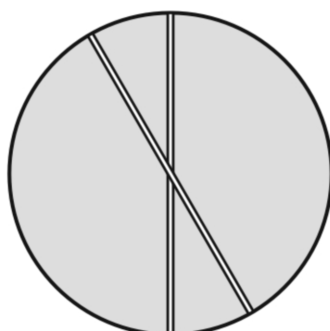
Direcții înclinate

Proiecția stereografică a unui plan. Prelungim planul ***M*** pînă cînd intersectează sfera de proiecție. Urma lăsată de plan pe suprafața sferei reprezintă *proiecția sferică a planului **M*** (redată în figura următoare ca o succesiune infinită de puncte ***PM₁, PM₂...PMₙ***). Putem considera aceste puncte ca reprezentând proiecții sferice ale unor direcții care emerg radial din centrul planului. La fel ca în cazul precedent, această urmă – sau această succesiune de proiecții sferice – va fi privită din polul opus ***V***. Intersecțiile tuturor traseelor vizuale ***VPMₙ*** cu planul ***E*** vor forma *proiecția stereografică a planului **M***.

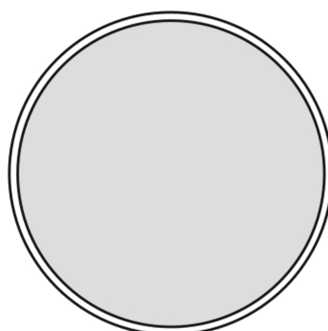


*Proiecția stereografică a unui plan **M**.*

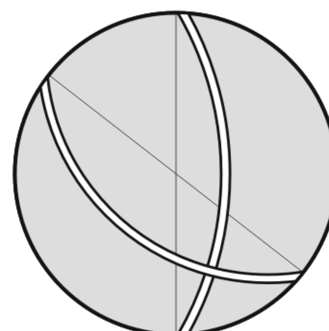
Putem distinge următoarele cazuri:



Plane verticale

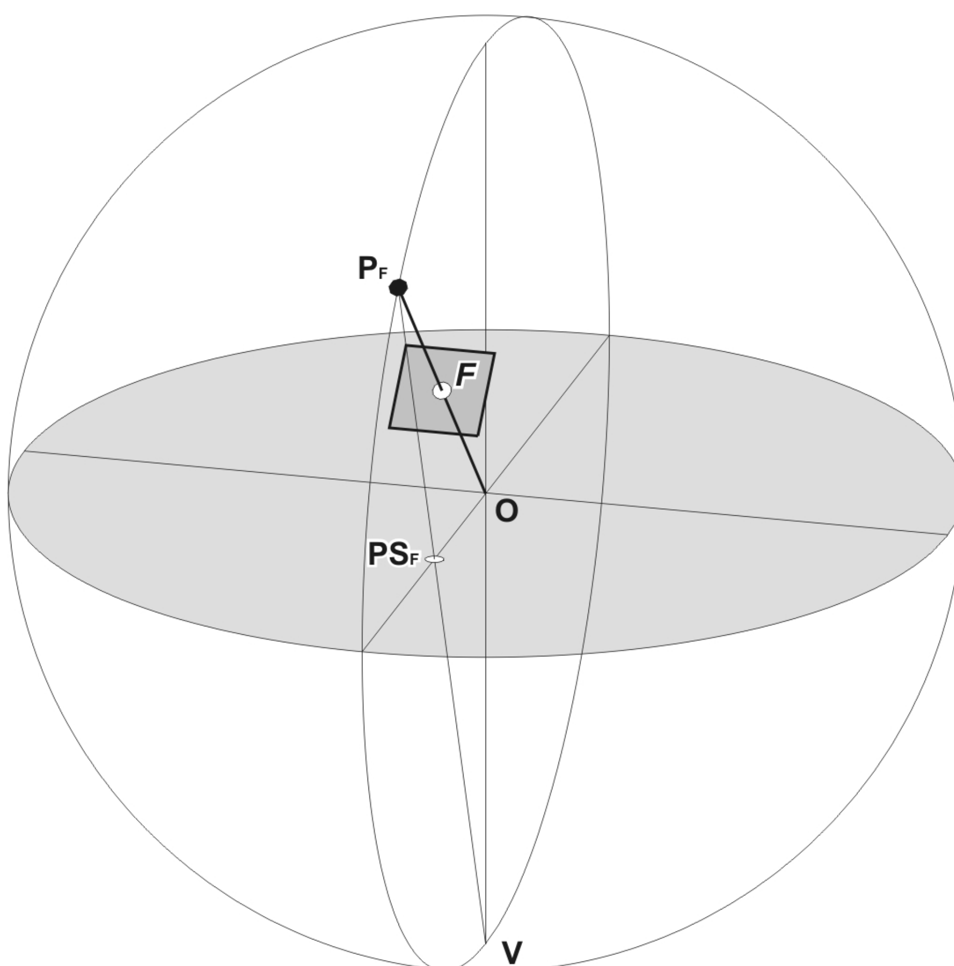


Plan orizontal



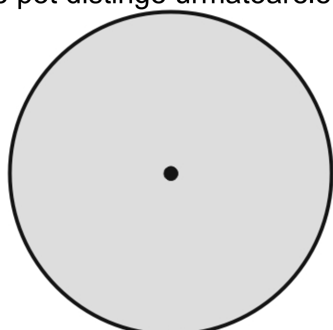
Plane înclinate

Proiecțiile stereografice descrise pînă acum se pot aplica numai elementelor axiale şi planare ale unui cristal, care trec prin originea sistemului axelor de coordonate. Astfel de proiecții pot fi folosite pentru reprezentarea axelor de referință, a axelor de simetrie şi a planelor de simetrie. Fețele de cristal – care nu intersectează centrul sistemului de axe – nu mai pot fi reprezentate prin simple proiecții stereografice ale unor plane. În schimb, vom valorifica faptul că fiecare față a unui cristal admite o normală care trece prin centru. Vom realiza aşadar, o *proiecție gnomostereografică* a fețelor, echivalentă cu o *proiecție stereografică a normalelor la aceste fețe*, normale care străbat centrul sistemului de axe de referință. Fie ***F*** o față a unui cristal. Alegem o perpendiculară la această față care să treacă prin centrul sferei. Prelungim această normală pînă la intersecția cu sfera, obținînd punctul P_F, adică proiecția sferică a normalei pe fața ***F*** sau proiecția gnomosferică a feței ***F***. Intersecția traseului vizual dintre polul ***V*** şi punctul P_F – adică punctul PS_F – reprezintă proiecția stereografică a normalei la fața ***F*** sau proiecția gnomostereografică a feței ***F***.

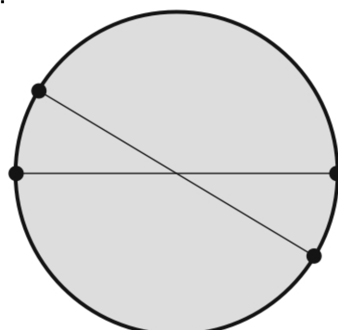


*Proiecția gnomostereografică a unei fețe **F**.*

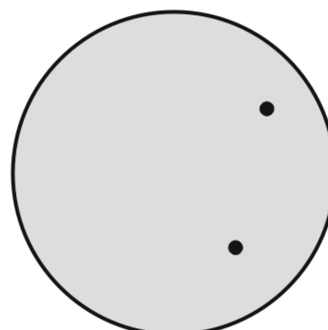
Se pot distinge următoarele cazuri:



Față orizontală

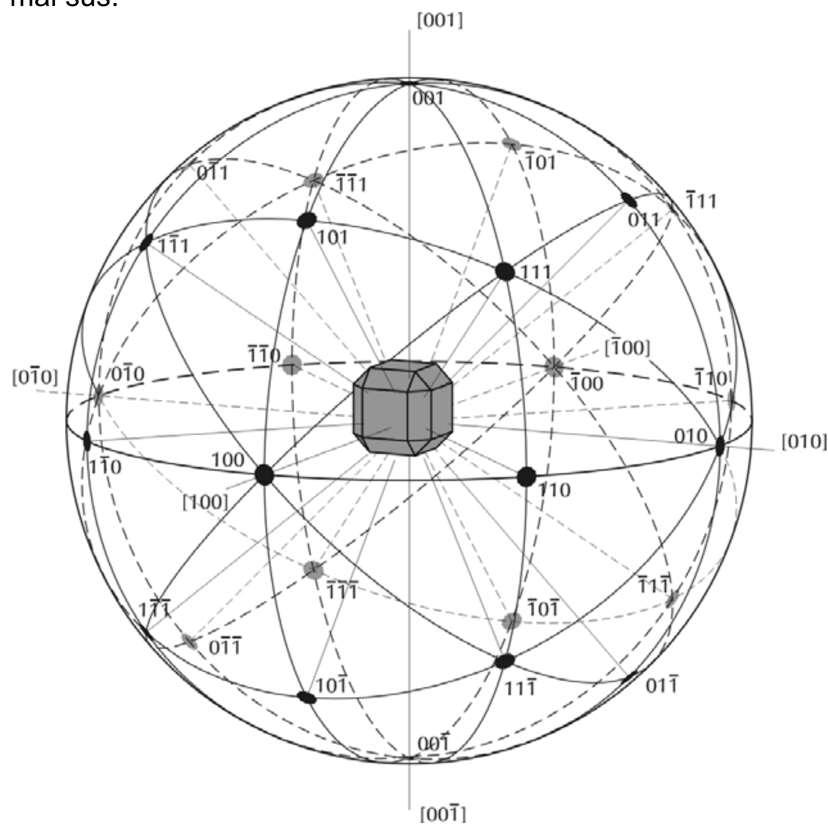


Fețe verticale



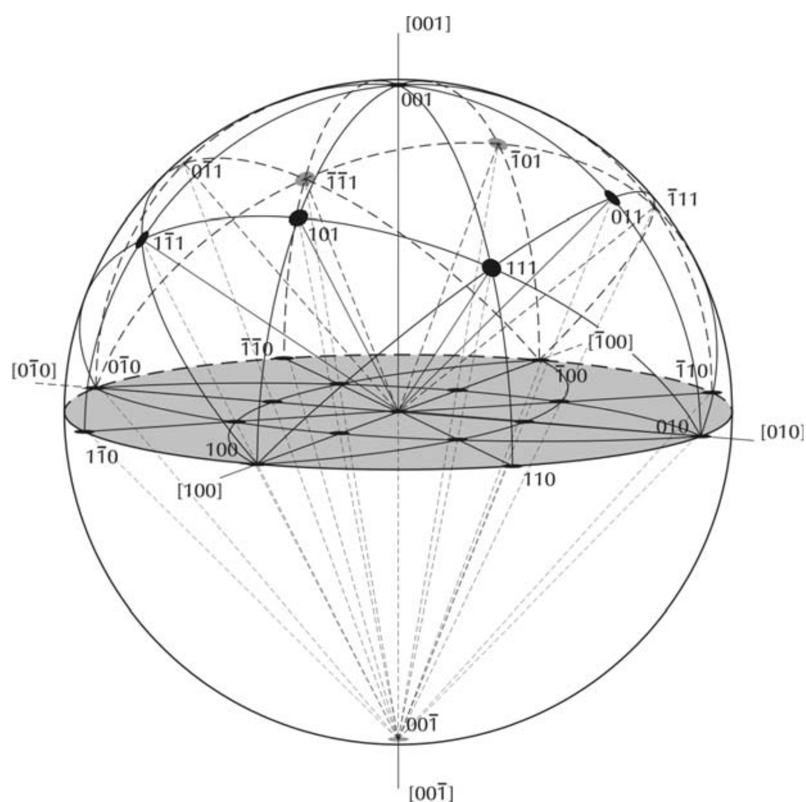
Fețe înclinate

În figura următoare este redat un sinoptic al proiecțiilor sferice pentru cristalul cubic considerat în exemplele de mai sus.



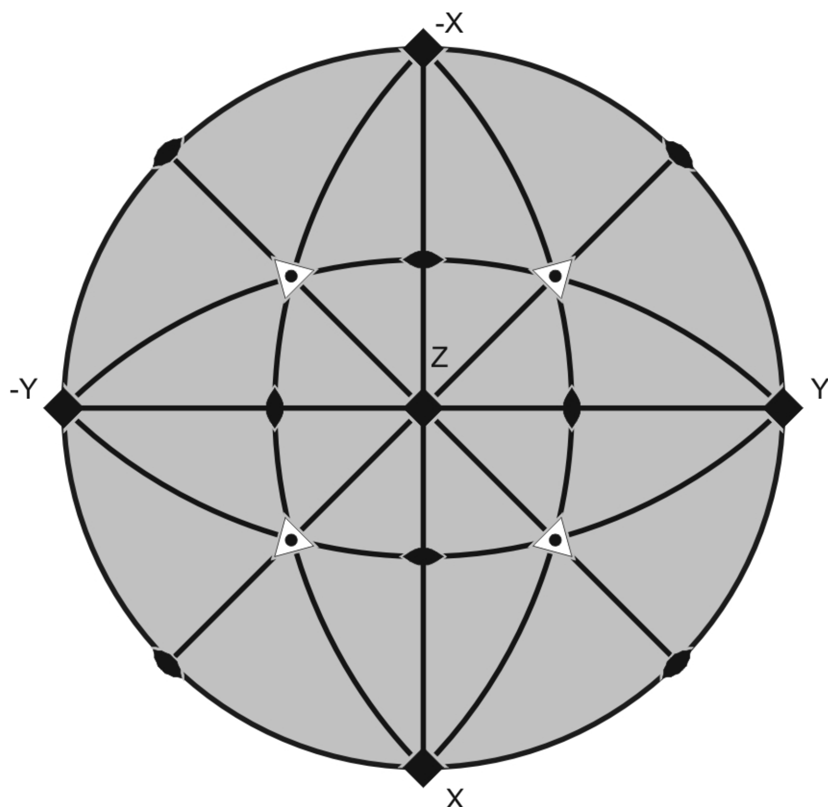
Proiecțiile sferice ale fețelor de cristal

Selectînd doar proiecțiile sferice din emisfera nordică, putem examina mecanismul de proiecție stereografică a acestor puncte pe planul ecuatorial.

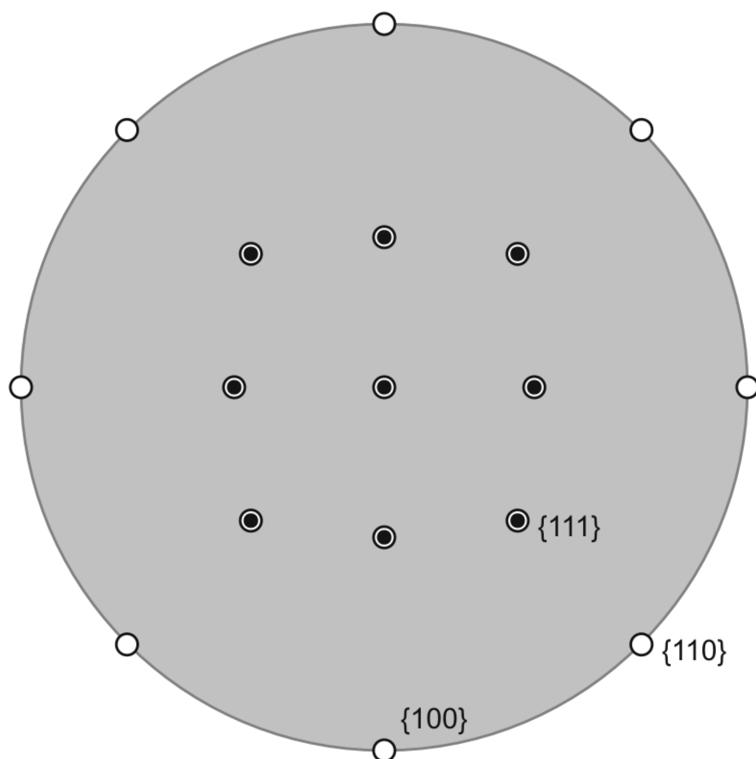


Proiecțiile gnomostereografice ale fețelor de cristal din emisfera nordică

În figurile următoare sînt redate proiecțiile stereografice ale axelor de referință şi elementelor de simetrie, precum şi proiecțiile gnomostereografice ale fețelor cristalului considerat.

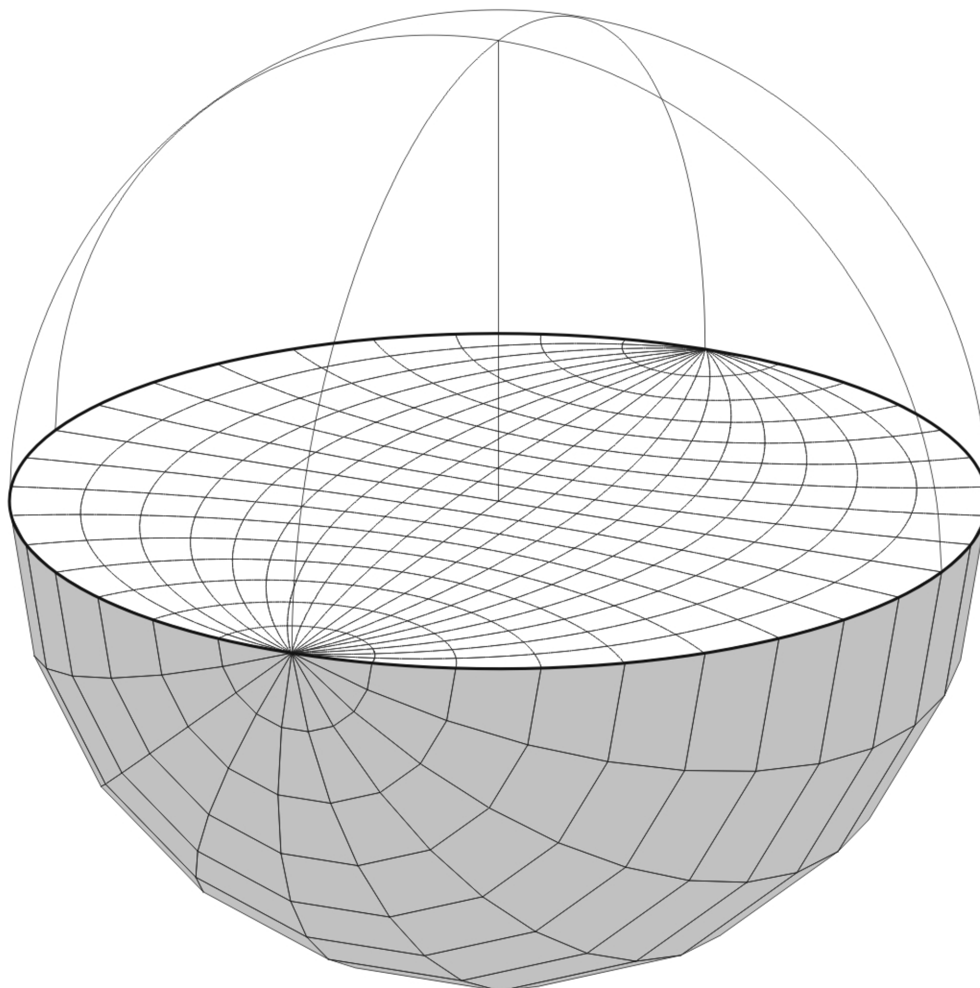


Proiecția stereografică a axelor de coordonate şi a elementelor de simetrie



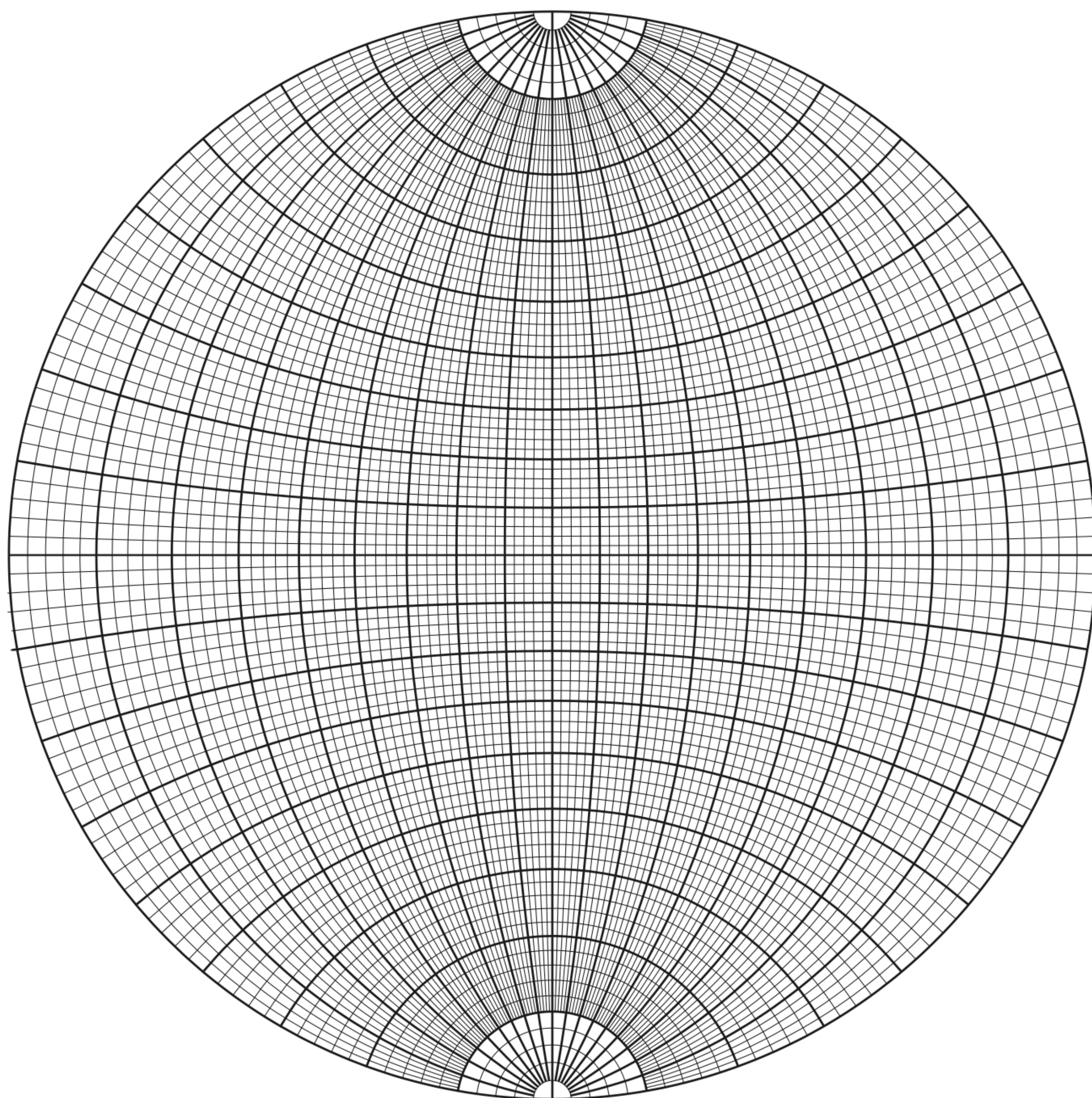
Proiecția gnomostereografică a fețelor din formele {100}, {110} şi {111}. Punctele negre denotă fețe ale căror normale se prelungesc în emisfera inferioară

Proiecția stereografică este *echiunghiulară* (păstrează unghiurile în valoare reală) permițând astfel măsurarea unor unghiuri dintre diverse direcții ale cristalului. Pentru a facilita această operație se foloseşte *rețeaua stereografică Wulff*. Aceasta se obține prin împărțirea sferei de proiecție în meridiane şi paralele şi înclinarea rețelei obținute cu 90°. Rețeaua de plane astfel obținută, se proiectează stereografic.



Obținerea rețelei Wulff prin proiecția stereografică a unui sistem de meridiane şi paralele sferice distanțate la cîte 20°

În figura următoare este redată o rețea Wulff cu echidistanța de 2°, utilizabilă pentru exercițiile de laborator.



Rețeaua stereografică Wulff

GRUPURI CRISTALOGRAFICE

Axiome şi proprietăți ale grupurilor

Simetriile cristalelor constituie una din expresiile posibile ale grupurilor matematice. Importanța noțiunii de grup pentru cristalografie rezulta în bună măsură din faptul că ea poate fi folosită pentru a evalua simetria diferitelor cristale, adică pentru a stabili numărul şi combinațiile posibile ale transformărilor de simetrie.

O lege de compoziție internă (operație) definită între elementele unei mulțimi dă posibilitatea efectuării unor calcule cu elementele respective. În anumite condiții, legea determină pe mulțimea dată o *structură algebrică* ale cărei proprietăți sînt exprimate printr-o serie de *axiome* (sau teoreme).

O astfel de lege — notată $\otimes$ — între elementele unei mulțimi **G**, determină pe aceasta o *structură de grup* dacă satisface următoarele propoziții:

a) *legea este peste tot definită*: oricare ar fi elementele $\mathbf{x} \in \mathbf{G}$ şi $\mathbf{y} \in G$, distincte sau nu, compusul $\mathbf{x} \otimes \mathbf{y}$ este definit;

b) *legea este asociativă* : oricare ar fi **x**, **y** şi $\mathbf{z} \in \mathbf{G}$, distincte sau nu, atunci:

$$\mathbf{x} \otimes (\mathbf{y} \otimes \mathbf{z}) = (\mathbf{x} \otimes \mathbf{y}) \otimes \mathbf{z};$$

c) *există un element neutru* $e \in \mathbf{G}$ cu proprietatea că , oricare ar fi $\mathbf{x} \in \mathbf{G}$:

$$e \otimes \mathbf{x} = x \otimes e = \mathbf{x};$$

d) *oricare element din* **G** *admite un simetric*: pentru oricare $\mathbf{x} \in \mathbf{G}$, există $\mathbf{x'} \in \mathbf{G}$, astfel încît:

$$\mathbf{x} \otimes \mathbf{x'} = \mathbf{x'} \otimes \mathbf{x} = e;$$

Din aceste axiome rezultă unicitatea elementului neutru şi a celui simetric. Dacă presupunem că există două elemente neutre e şi e', să considerăm compusul $e \otimes e'$:

- e fiind element neutru: $e \otimes e' = e'$
- e' fiind element neutru: $e \otimes e' = e$

deci $e = e'$. La fel, dacă presupunem că un element oarecare $\mathbf{x} \in \mathbf{G}$ admite două simetrice x' şi x", rezultă:

$$\mathbf{x} \otimes \mathbf{x'} = \mathbf{x'} \otimes \mathbf{x} = e$$
$$\mathbf{x} \otimes \mathbf{x''} = \mathbf{x''} \otimes \mathbf{x} = e$$

Se poate scrie:

$$\mathbf{x''} \otimes (\mathbf{x} \otimes \mathbf{x'}) = \mathbf{x''} \otimes e = \mathbf{x''}$$

şi, deoarece $\otimes$ este asociativă,

$$(\mathbf{x''} \otimes \mathbf{x}) \otimes \mathbf{x'} = \mathbf{x''} \otimes e = \mathbf{x''}$$
$$e \otimes \mathbf{x'} = \mathbf{x''}$$
$$\mathbf{x'} = \mathbf{x''}$$

Dacă, în plus, legea $\otimes$ este comutativă , adică: oricare ar fi **x** şi $\mathbf{y} \in \mathbf{G}$: $\mathbf{x} \otimes \mathbf{y} = \mathbf{y} \otimes \mathbf{x}$, atunci structura determinată este de *grup comutativ (abelian)*. Cînd nu este precizat sensul concret — geometric, fizic etc. — al elementelor grupului, acesta se numeşte *grup abstract*. Dacă între elementele a două grupuri se poate stabili o corespondență biunivocă şi anume, astfel încît compusului a două elemente oarecare ale unuia din grupuri să-i corespundă compusul a două elemente din celălalt grup, atunci între grupuri se stabileşte o relație de *izomorfism*:

$$\mathbf{G} = \{ \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n \}; \mathbf{H} = \{ \mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2,\ldots,\mathbf{y}_n \}$$

$$\mathbf{G} \leftrightarrow \mathbf{H} \text{ dacă } x_i \rightarrow y_i,\ x_j \rightarrow y_j \text{ astfel încît } x_i x_j \leftrightarrow y_i y_j.$$

Dacă într-un grup există un element **g** cu proprietatea că puterile lui g^n, epuizează toate elementele grupului, atunci grupul se numeşte *grup ciclic*:

$$G = \{ g, g^2, \ldots, g^n = e \},$$

iar elementul respectiv poartă numele de *generator*. Toate grupurile ciclice sînt comutative, dar nu toate grupurile comutative sînt ciclice.

Proprietățile unui grup abstract sînt complet determinate prin aşa-numitul *tabel al înmulțirii grupului* sau *pătratul lui Cayley*:

	g_1	g_2	……	g_n
g_1	g_1^2	g_1g_2	……	g_1g_n
g_2	g_2g_1	g_2^2	……	g_2g_n
:	:	:		:
g_n	g_ng_1	g_ng_2	……	g_n^2

Interacțiunea operațiilor de simetrie

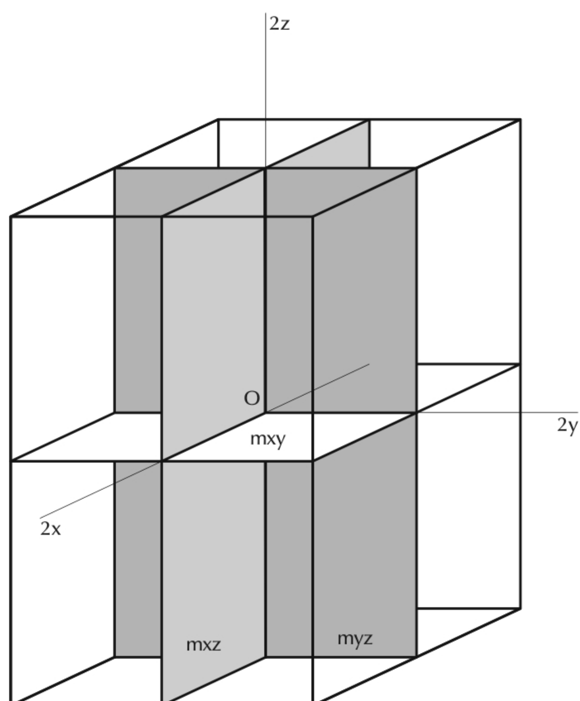
Obiectele spațiului tridimensional pot suferi acțiunea mai multor operații de simetrie g aplicate succesiv, rezultatul lor fiind tot o operație de simetrie. Să examinăm simetria punctuală a unui cristal din sistemul rombic, a cărui formă ideală (paralelipipedul rombic Miller) este redată în figura următoare.

Figura este invariantă față de următoarele operații:

$$g_0 = e = 1,\ g_1 = 2_x,\ g_2 = 2_y,\ g_3 = 2_z,\ g_4 = m_{xy},$$
$$g_5 = m_{xz},\ g_6 = m_{yz},\ g_7 = \bar{1},$$

unde g_1, g_2, g_3 sînt rotații cu 180° în jurul axelor OX, OY şi OZ; g_4, g_5, şi g_6 — reflexii după planele de coordonate XOY, XOZ şi YOZ, iar g_7 este transformarea prin centru de simetrie care coincide cu originea O a axelor. Operația g_0 este *operația unitate*: $g_0 = e = 1$, ea corespunzînd din punct de vedere geometric, stării de imobilitate sau rotației cu 360° în jurul oricărei direcții; ea este proprie oricărui obiect, inclusiv celor asimetrice. Deşi pare inutilă, operația unitate joacă un rol formal important în teoria simetriei, ea exprimînd produsul compunerii a două operații reciproc inverse:

$$g_i\, g_i^{-1} = e$$



Aplicarea de mai multe ori a operațiilor g_i produce tot o operație de simetrie, ceea ce se poate scrie ca:

$$g_i\, g_i \cdots g_i = g_i^n$$

De asemenea, toate operațille $\mathbf{g_i}$ sînt inversele lor înseşi:

$$\mathbf{g_i} = \mathbf{g_i}^{-1}$$

Exemplul dat ne apropie de înțelegerea faptului că din punct de vedere matematic, *mulțimea operațiilor de simetrie ale unui cristal are o structură de grup*. Tabelul înmulțirii grupului de simetrie al cristalului considerat, în care este cuprinsă totalitatea operațiilor de simetrie aplicate succesiv, este redat în cele de mai jos.

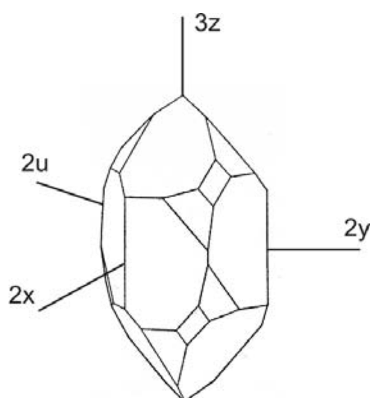
	1	2_x	2_y	2_z	m_{xy}	m_{xz}	m_{yz}	$\bar{1}$
1	1	2_x	2_y	2_z	m_{xy}	m_{xz}	m_{yz}	$\bar{1}$
2_x	2_x	1	2_z	2_y	m_{xz}	m_{xy}	$\bar{1}$	m_{yz}
2_y	2_y	2_z	1	2_x	m_{yz}	$\bar{1}$	m_{xy}	m_{xz}
2_z	2_z	2_y	2_x	1	$\bar{1}$	m_{yz}	m_{xz}	m_{xy}
m_{xy}	m_{xy}	m_{xz}	m_{yz}	$\bar{1}$	1	2_x	2_y	2_z
m_{xz}	m_{xz}	m_{xy}	$\bar{1}$	m_{yz}	2_x	1	2_z	2_y
m_{yz}	m_{yz}	$\bar{1}$	m_{xy}	m_{xz}	2_y	2_z	1	2_x
$\bar{1}$	$\bar{1}$	m_{yz}	m_{xz}	m_{xy}	2_z	2_y	2_x	1

Tabelul este simetric în raport cu diagonala principală, adică pentru oricare pereche de operații $\mathbf{g_i},\mathbf{g_j}$ avem

$$\mathbf{g_i}\,\mathbf{g_j} = \mathbf{g_j}\,\mathbf{g_i}$$

ceea ce înseamnă că grupul descris pe mulțimea operațiilor de simetrie admise de cristal este comutativ. Nu toate grupurile caracteristice cristalelor sînt comutative. De exemplu, în grupul axial al sistemului trigonal (grupul cristalelor de cuarț), compusul axei principale de ordin 3 şi al unei axe de ordin 2 perpendiculară pe ea, depinde de ordinea în care se efectuează cele două operații: $3\cdot 2_x = 2_y$; $2_x.3 = 2_u$.

Din punct de vedere al generatorilor, tabelul înmulțirilor are numeroase elemente redundante. Folosind generatorii şi anumite relații de determinare între aceştia, obținem de asemenea, o descriere completă a grupului. De exemplu, pentru grupul axial 32, amintit mai sus, pot servi ca generatori rotația de ordin 3 şi oricare rotație de ordin 2 perpendiculară pe aceasta. În cazul prismei rombice analizate, se pot lua ca generatori 2_x, 2_z şi $\bar{1}$. Detalii asupra modului în care generatorii pot fi folosiți pentru de ducerea altor elemente ale grupului din care fac parte, vor fi discutate în capitolele următoare odată cu teoremele simetriei punctuale şi spațiale.



Cristal de cuarț acentric din grupul axial 32

Aşadar, simetria unui cristal — adică mulțimea operațiilor față de care acesta este invariant — are o structură de grup.

Restricții cristalografice

Obiectul a cărui simetrie prezintă un interes particular în studiul cristalografic, este *rețeaua spațială* care prin existența ei impune o serie de restricții în ceea ce priveşte operațiile de simetrie posibile şi numărul acestora.

Definiție. Dacă **D** = {**a**,**b**,**c**} este o mulțime de trei vectori necoplanari şi nenuli din $\mathbf{R}^3$ (spațiul tridimensional), atunci submulțimea vectorilor (punctelor) care pot fi definiți ca o combinație a vectorilor **a**, **b**, **c**, cu coeficienți întregi poartă numele de *rețea spațială*:

$$\mathbf{L_D} = \{ m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + o\mathbf{c} \mid m,n,o \in \mathbf{Z} \}$$

Definiție. Grupul izometriilor față de care o anumită rețea spațială $\mathbf{L_D}$ este invariantă, se numeşte *grup cristalografic*.

Definiție. Un grup cristalografic avînd proprietatea că oricare din elementele sale lasă cel puțin un punct imobil se numeşte *grup cristalografic punctual* sau *de simetrie punctuală*.

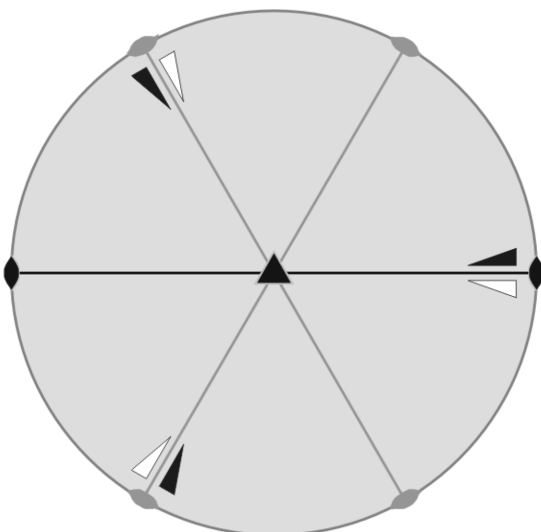
Grupurile cristalografice prezintă următoarele proprietăți importante care derivă din existența rețelei spațiale:

a) un grup cristalografic are un număr finit de elemente distincte; acest număr se numeşte *ordinal grupului* (exemplu — grupul mmm analizat în exemplul de interacțiune a operațiilor de simetrie constă din 8 elemente distincte: 1, 2_x, 2_y, 2_z, m_{xy}, m_{xz}, m_{yz}, $\bar{1}$, deci ordinul său va fi 8).
b) dacă **g** este o izometrie punctuală a unei rețele $\mathbf{L_D}$, unghiul de rotație asociat lui **g** are următoarele valori posibile: 0°, ± 60°, ± 90°, ±120°, 180°.

GRUPURI CRISTALOGRAFICE DE SIMETRIE PUNCTUALĂ

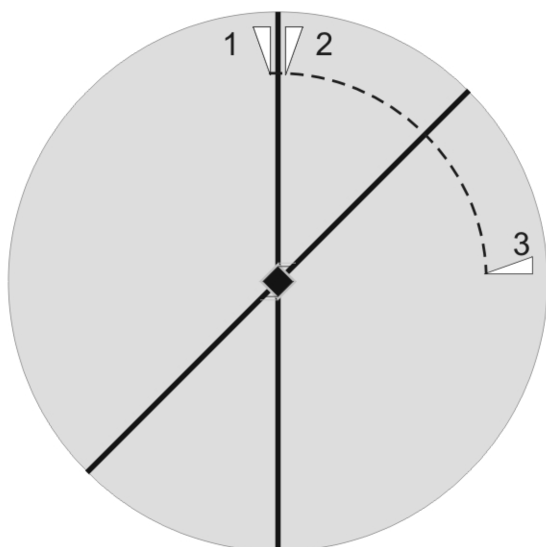
Teoremele simetriei punctuale

Teorema 1. Dacă o axă de simetrie de ordinul 2 este perpendiculară pe o axă de simetrie de ordinul *n* atunci există *n* axe de ordinul 2 perpendiculare pe axa de ordin *n*. În notația internațională, combinația celor două axe este redată prin simbolul *n*2.



Elementele generatoare sînt: axa de ordin 3 şi axa de ordin 2, orientată est-vest (ambele redate cu negru). Multiplicările simetrice ale reperelor triunghiulare indică prezența altor două axe de ordin 2 (redate cu gri închis)

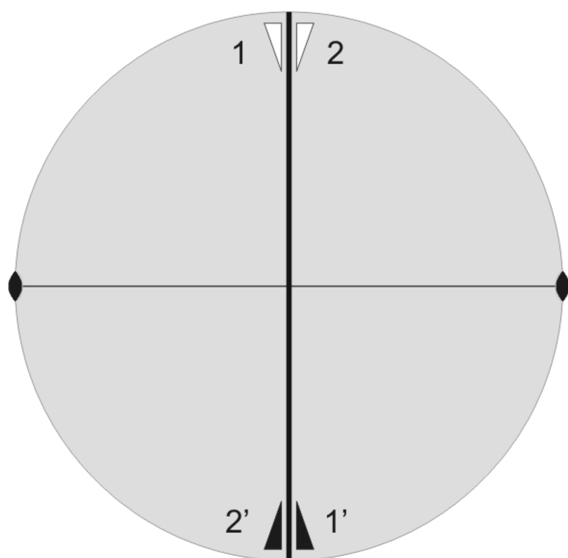
Teorema 2. Dreapta de intersecție a două plane de simetrie este întotdeauna o axă de rotație cu un unghi elementar de două ori mai mare decît unghiul dintre plane.



Elementele generatoare sînt cele două plane de simetrie redate cu linie neagră, între care este un unghi de 45°. Reperele 2 şi 3 rezultă după multiplicarea lui 1 prin reflexie după cele două plane. Reperul 1 poate fi adus însă, direct peste 3 printr-o rotație de 90°, adică printr-o axă de ordinul 4.

Teorema 2a (reciproca teoremei 2). Rotația în jurul unei axe de simetrie poate fi înlocuită cu o dublă reflexie după plane de simetrie. Unul dintre plane se ia arbitrar de-a lungul axei, iar cel de-al doilea, în aşa fel încît să formeze cu primul un unghi egal cu jumătate din unghiul elementar de rotație al axei.

Teorema 3. Punctul de intersecție al unei axe de simetrie de ordin par cu un plan de simetrie perpendicular pe el, este un centru de simetrie. Combinația se notează *n*/*m*.

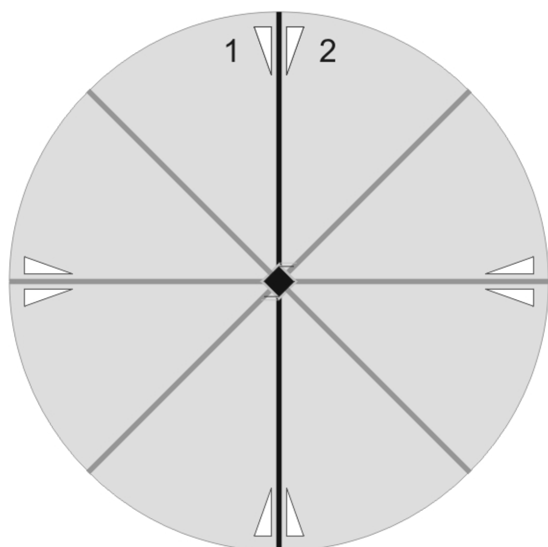


Elementele generatoare sînt reprezentate de axa de ordin 2 şi de planul perpendicular. Planul multiplică pe 1 în 2, iar axa "răstoarnă" cele două repere în emisfera inferioară a sferei de proiecție. Reperele 1 şi 2 sînt simetricele în raport cu 1' şi 2' printr-un centru de inversie.

Teorema 3a (reciprocă a teoremei 3). Dacă pe o axă de simetrie de ordin par există un centru de simetrie, atunci există un plan de simetrie perpendicular pe această axă.

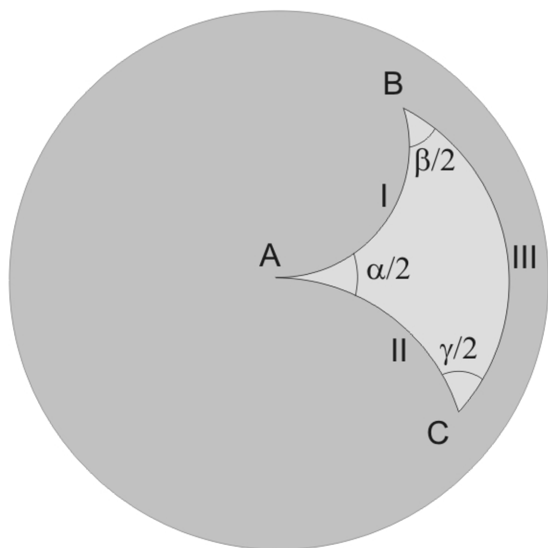
Teorema 3b (reciprocă a teoremei 3). Dacă printr-un centru de simetrie trece un plan de simetrie, atunci prin acest centru va trece o axă de simetrie de ordin par, perpendiculară pe planul considerat.

Teorema 4. Dacă după o axă de simetrie de ordinul *n* trece un plan de simetrie, atunci există un număr *n* de astfel de plane. O astfel de combinație se notează *nm*.



Elementele generatoare sînt reprezentate de axa de ordin 4 şi de un plan (negru) care conține această axă. Planul multiplică pe 1 în 2, iar perechea acestor repere este multiplicată de axa de ordin patru. Configurațiile generate indică prezența a încă trei plane de simetrie (gri) care conțin axa 4.

Teorema 5 (teorema lui Euler). Rezultanta a două axe de simetrie concurente este o a treia axă care trece prin punctul lor de intersecție. Una din consecințele acestei teoreme este aceea că vor exista numai anumite combinații posibile ale celor trei axe.

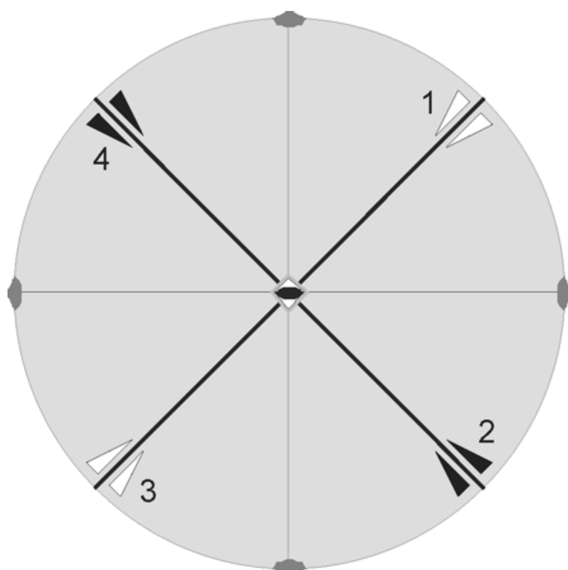


A şi B sînt urmele axelor de simetrie cu unghiurile de rotație $\alpha = 2\pi/n$ şi respectiv $\beta = 2\pi/m$. Conform teoremei 2a, rotația în jurul axei A poate fi reprezentată ca două reflexii pe plane de simetrie: un plan poate fi luat arbitrar, iar al doilea, astfel încît să facă cu primul un unghi $\alpha/2$; Primul plan va fi ales astfel încît să conțină axa B. În mod analog, vom înlocui rotația în jurul lui B cu două reflexii pe plane care formează între ele un unghi $\beta/2$, ducînd primul plan după A. Planele II şi III se intersectează după un unghi $\gamma/2$, fiind, conform teoremei 2, echivalente cu axa de simetrie C avînd unghiul elementar $\gamma = 2\pi/p$.

Suma ***S*** a unghiurilor făcute de cele trei plane I, II şi III, adică suma unghiurilor unui triunghi sferic este $180° \leq$ **S** $\leq 240°$. De asemenea, există condiția ca axele A, B şi C să fie numai axe de ordinul 2,3,4 şi 6 astfel încît, cele trei unghiuri dintre plane pot fi numai de 90°, 60°, 45° sau 30°. Prin urmare, pot fi stabilite numai combinațiile următoare de axe de simetrie:

2, 2, 2 - sistemul rombic
3, 2, 2 - sistemul trigonal
4, 2, 2 - sistemul tetragonal
6, 2, 2 - sistemul hexagonal
3, 2, 2
4, 3, 2 - sistemul cubic

Teorema 6. Dacă după o axă de inversie pară, trec diferite plane de simetrie, atunci între ele se vor dispune axele de ordin 2.



Reperul 1 este multiplicat prin axa de rotoinversie de ordinul 4, în poziţiile 2, 3 şi 4. La rîndul lor planele de simetrie dublează aceste poziţii, configurînd repere compatibile cu axe de ordinul 2.

SIMBOLURILE GRUPURILOR DE SIMETRIE PUNCTUALĂ

În notaţia internaţională, simbolurile grupurilor de simetrie punctuală au la bază teoremele simetriei punctuale şi legile de compunere a operaţiilor de simetrie. Simbolurile conţin numai generatori ai simetriei — planele şi axele, însă cunoscînd teoremele referitoare la combinarea acestor elemente, se poate reprezenta întreaga mulţime a elementelor unui anumit grup. O importanţă deosebită o are ordinea de scriere: sensul unei cifre sau al unei litere care semnifică un element de simetrie, depinde de poziţia în care aceasta este scrisă în simbol.

Singonia	Poziţia în simbol		
	I	II	III
Cubică	Elementele de simetrie ale axelor de coordonate X,Y,Z	Patru axe de ordin 3	Elementele de simetrie diagonale
	m, 4, $\bar{4}$, 2	**3**	**m, 2 ***
Tetragonală	Elementele de simetrie ale axei Z	Elemente de simetrie ale axelor de coordonate orizontale X, Y	Elementele de simetrie diagonale
	4, $\bar{4}$, 4/m	**m, 2**	**m, 2**
Hexagonală	Elementele de simetrie ale axei Z	Elemente de simetrie ale axelor de coordonate orizontale X, Y (U)	Elementele de simetrie diagonale
	6, $\bar{6}$, 6/m, 3, $\bar{3}$	**m, 2**	**m, 2**
Rombică	Elementele de simetrie ale axei X	Elementele de simetrie ale axei Y	Elementele de simetrie ale axei Z
	m, 2	**m, 2**	**m, 2**
Monoclinică	Elementele de simetrie ale axei Y		
	m, 2, 2/m		
Triclinică	**1, $\bar{1}$**		

** Celulele umbrite indică faptul că poziţia corespunzătoare poate rămîne liberă*

În această notaţie, se deosebesc elementele de simetrie "ale coordonatelor" şi cele "diagonale"; planele de simetrie ale axelor coordonate sînt perpendiculare pe axele de referinţă corespunzătoare, în timp ce axele de simetrie ale coordonatelor sînt paralele cu axele de referinţă. Planele şi axele diagonale sînt perpendiculare pe, şi respectiv paralele cu bisectoarele unghiurilor dintre axele de coordonate.

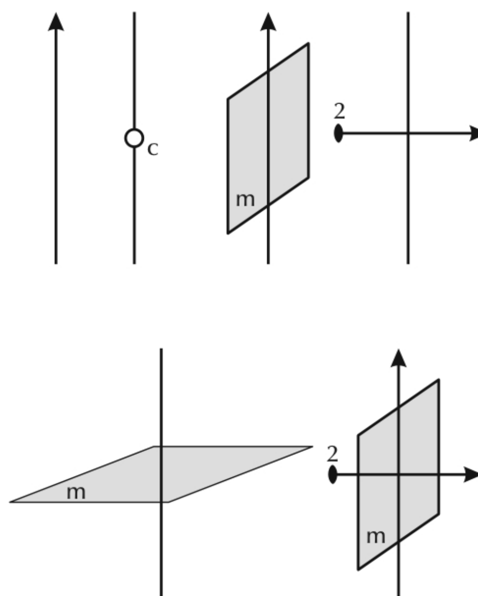
De exemplu, simbolul *m*3 se descifrează astfel: deoarece simbolul *3* apare pe poziția a doua, sistemul de cristalizare corespunzător este cel cubic. Simbolul *m* de pe prima poziție indică trei plane perpendiculare pe cele trei axe de coordonate X, Y şi Z, iar simbolul 3 cele patru axe de ordinul 3 dispuse la 54^{o} 44' de axele de coordonate. Conform teoremei 2, la intersecția planelor care fac între ele 90°, vor apărea trei axe de ordinul 2, iar conform teoremei 3, la intersecția lor se va găsi centrul. Simbolul *m*3 se deosebeşte fundamental de *3m*; cifra *3* care se află pe primul loc, arată o axă principală de simetrie de ordin 3, adică apartenența la sistemul trigonal. Litera *m* semnifică trei plane de simetrie care se intersectează după această axă.

DEDUCEREA CELOR 32 DE GRUPURI DE SIMETRIE PUNCTUALĂ

Identificarea tuturor grupurilor finite care se pot construi cu ajutorul izometriilor simetrice punctuale, stă la baza clasificării cristalelor după forma lor exterioară. Există mai multe modalități de rezolvare a acestei probleme, fie printr-o abordare geometrică, fie prin metode bazate pe teoria elementară a grupurilor. În cele ce urmează, vom utiliza o metodă empirică, dar intuitivă, care constă din a alege un element generator inițial, căruia îi vom adăuga succesiv toate celelalte elemente de simetrie rămase şi admisibile ca elemente generatoare. Cu ajutorul teoremelor simetriei punctuale se vor deduce elementele rezultate din diferite combinații binare ale generatorilor.

Vom începe cu cristalele în care există direcții particulare adică cele din categoriile inferioară şi medie. Se va lua ca element generator o axă de simetrie de diferite ordine de-a lungul direcției particulare şi se vor adăuga pe rînd la aceasta următoarele elemente:

- un centru de simetrie pe axă;
- un plan după direcția axei;
- o axă de ordin 2 perpendiculară;
- un plan şi o axă de ordin 2 perpendiculare pe axă.



Planele pot fi alese numai în aceste poziții; în oricare altă configurație axa generatoare se va repeta deci nu va respecta condiția de unicitate. Din aceeaşi cauză, axele de ordin 2 nu pot fi decît perpendiculare pe axa aleasă.

Dacă se va considera numai axa generatoare fără nici un element adițional, se obțin aşa-numitele *clase primitive* în care există un singur element de simetrie şi anume, o axă de rotație de ordin *n* de-a lungul unei direcții particulare:

Grupul de simetrie	1	2	3	4	6

Adăugînd axei un centru de simetrie şi aplicînd teorema 3, vom obține aşa-numitele *grupuri centrate*:

Axa generatoare	1	2	3	4	6
Element generat	-	*m*	-	*m*	*m*
Grupul de simetrie	$\bar{1}$	2/*m*	$\bar{3}$	4/*m*	6/*m*

Adăugarea centrului de simetrie la o axă 3 a convertit-o într-o axă de rotoinversie, $\bar{3}$. Uneori, grupul $\bar{3}$ nu este considerat ca un grup centrat, ci ca un grup primitiv de inversie, adică un grup în care există un singur element de simetrie dirijat după direcția particulară, în cazul nostru, o axă $\bar{3}$.

Adăugînd axei generatoare un plan de simetrie care o conține, obținem pe baza teoremei 4, *grupurilor planare*:

Axa generatoare	1	2	3	4	6
Grupul de simetrie	*m*	*mm*2	3*m*	4*mm*	6*mm*

Scrierea simbolului *mm*2 respectă regulile poziționării cristalografice pentru singonia rombică, după care axa de ordin 2, dacă există, trebuie să fie o axă 2_z, ceea ce determină apariția ei pe poziția a treia în simbol. În simbolurile 4*mm* şi 6*mm*, pe primul loc se află axele principalele de simetrie, pe al doilea elementele (planele) de coordonate, iar pe al treilea elementele diagonale.

Dacă se adaugă axa 2 perpendiculară pe axa generatoare, conform teoremei 1, obținem grupurile axiale:

Axa generatoare	1	2	3	4	6
Grupul de simetrie	2*	222	32	422	622

**) grup deja dedus*

În simbolurile 422 şi 622, în poziția a doua şi a treia se află axele 2, care corespund axelor de coordonate orizontale şi respectiv bisectoarelor acestora.

Adăugăm axei un plan perpendicular. Conform teoremei 2a, avem:

Axa generatoare	1	2	3	4	6
Grupul de simetrie	*m**	2/*m**	$\bar{6}$	4/*m**	6/*m**

Dacă axei generatoare i se adaugă un plan longitudinal şi o axă de ordin 2 perpendiculară, aplicînd teoremele 3 şi 4 obținem *grupurile plan-axiale*:

Axa generatoare	1	2	3	4	6
Grupul de simetrie	2/*m**	*mmm*	$\bar{3}$*m*	4/*mmm*	6/*mmm*

Grupurile enumerate epuizează combinațille elementelor de simetrie cu axă de rotație generatoare.

În continuare, putem lua ca element generator o axă de inversie:

Axa generatoare	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Grupul de simetrie	$\bar{1}$*	*m**	$\bar{3}$*	$\bar{4}$	$\bar{6}$*

Axele $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, şi $\bar{6}$ nu generează grupuri noi; numai axa $\bar{4}$ dă grupul primitiv de inversie de ordin $\bar{4}$.

Dacă axei de inversie i se adaugă un plan longitudinal, şi dacă se ține seama că o axă de inversie de ordin 2*n* este şi o axă simplă de ordin *n*, obținem:

Axa generatoare	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
Grupul de simetrie	2/*m**	*mm*2*	3*m**	$\bar{4}$2*m*	$\bar{6}$*m*2

Pentru grupurile nou generate s-a aplicat teorema 6, din care au fost deduse axele de ordin 2.

Adăugarea la axele de inversie a planelor perpendiculare, a axelor de ordin 2 şi a centrului de simetrie nu conduce la elemente noi, astfel încît, cele 27 de grupuri enumerate pînă acum acoperă combinațiile posibile pentru sistemele cristalografice de simetrie medie (tetragonal, hexagonal şi trigonal) unde există direcții particulare.

În ceea ce priveşte categoria superioară — corespunzătoare sistemului cubic — nu există direcții particulare, ci cîteva axe de ordin mai mare ca 2 care se intersectează într-un punct. S-a arătat în capitolul precedent că pentru sistemul cubic sînt posibile următoarele combinații de axe 432 şi 332 care corespund axelor de simetrie ale cubului şi respectiv, ale tetraedrului şi prin care se obțin trei grupuri de simetrie: 432 şi 23. Celelalte grupuri se deduc prin adăugarea la aceste combinații a unui plan de simetrie sau a unui centru. Axa 2 nu poate fi adăugată deoarece toate combinațiile au fost deja epuizate. Planele se pot alege numai în două feluri: trei plane de coordonate sau 6 plane diagonale. O altă aranjare este imposibilă pentru că la intersecțiile planelor ar apărea noi axe.

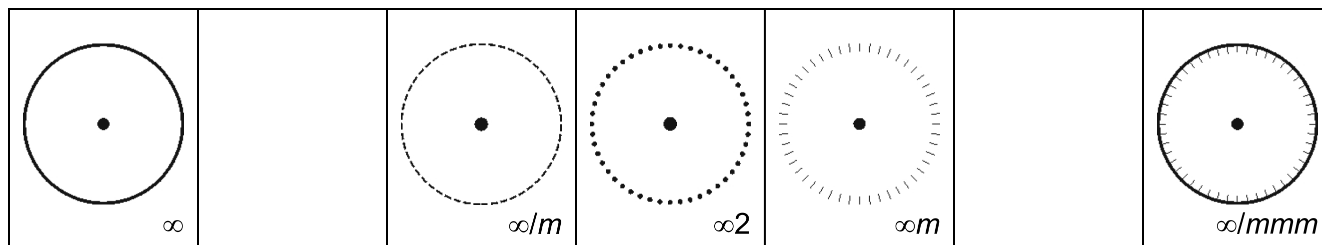
Elemente generatoare	**Element adăugat**	**Element generat**	**Grup**
23	*m* de-a lungul axei *2*	$\bar{1}$	*m*3
23	*m* de-a lungul axei *3*	6 plane diagonale; axa *2* devine axă de inversie	$\bar{4}$3*m*
23	$\bar{1}$	trei plane de coordonate	*m*3
432	$\bar{1}$	trei plane de coordonate; şase plane de diagonale	*m*3*m*
432	*m* de-a lungul axei 4	$\bar{1}$; şase plane diagonale	*m*3*m*
432	*m* de-a lungul axei 3	$\bar{1}$;trei plane de coordonate;	*m*3*m*

Tabelul din următoarele pagini conține o sinteză a celor 32 de grupuri de simetrie punctuală deduse anterior,

Sistem	Primitive	Primitive de inversie	Centrate
triclinic	1	$\bar{1}$	
monoclinic	2		2/*m*
rombic			
trigonal	3	$\bar{3}$	
hexagonal	6	$\bar{6}$	6/*m*
tetragonal	4	$\bar{4}$	4/*m*
cubic	23		$m\bar{3}$

Axiale	Planare	Planare de inversie	Plan-axiale
	m		
222	*mm*2		*mmm*
32	3*m*	$\bar{3}m$	
622	6*mm*	$\bar{6}m2$	6/*mmm*
422	4*mm*	$\bar{4}2m$	4/*mmm*
432		$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$

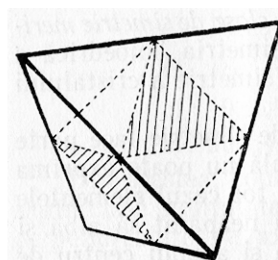
În studiul geometriei structurii, cristalele trebuie considerate ca medii discrete, în timp ce pentru tratarea proprietăților fizice cristalele pot fi considerate ca medii omogene continue. În grupurile de simetrie ale unui astfel de mediu pot intra şi axe de simetrie de ordin infinit pe care le vom nota cu semnul ∞. Grupurile care conțin axe de ordin ∞ se numesc *grupuri de simetrie limită* sau *grupuri Curie*. Fiecare din cele 32 de grupuri punctuale este un subgrup al cel puțin unuia din dintre grupurile Curie.



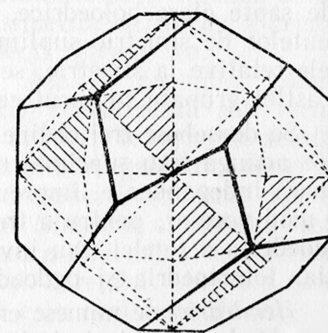
HOLOEDRIE, MERIEDRIE, ENANTIOMORFISM

Pentru grupurile punctuale de ordin maxim din cadrul fiecărui sistem cristalografic, există o corespondență totală între simetriile formelor exterioare şi cele ale rețelelor. O astfel de corespondență se numeşte *holoedrie*, iar grupurile respective — *holoedrice*. Grupului holoedric îi corespunde forma simplă generală cu numărul maxim de fețe.

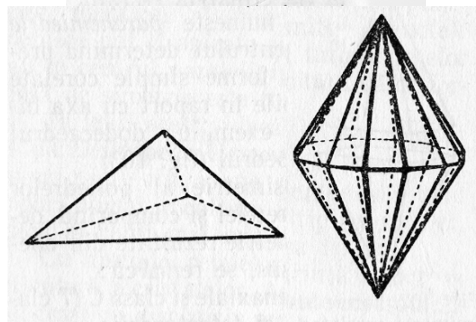
Prin reducerea numărului de fețe ale formei generale simple se obțin grupuri cu simetrie mai redusă — aşa-numitele *grupuri meriedrice*. Acestea pot fi ordonate în raport cu grupul holoedric prin scăderea la jumătate a numărului de fețe (*hemiedrie*), la sfert (*tetartoedrie*, sau la optime (*ogdoedrie*). Exemple:



Tetraedrul este forma hemiedrică a octaedrului

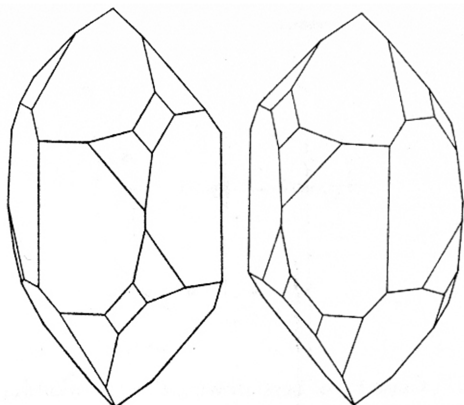


Dodecaedrul pentagonal tetraedric este forma tetartoedrică a hexagonoctaedrului



Piramida trigonală este forma ogdoedrică a bipiramidei dihexagonale

Cristalele care fac parte din grupurile punctuale a căror simetrie conține numai axe de rotație (grupurile primitive şi axiale) se pot prezenta în două variante — *drepte* sau *stîngi* — între care se poate stabili o egalitate prin oglindire. Astfel de cristale se numesc *enantiomorfe*.



Exemplu de cristale enantiomorfe: cuarț stîng şi cuarț drept

SIMETRIA STRUCTURII CRISTALELOR

Simetria structurii interne a cristalelor include, pe lîngă transformările finite care descriu grupurile punctuale, şi transformări de simetrie infinite. Izometria simetrică infinită fundamentală este *translația* adică o deplasare care se repetă la infinit de-a lungul unei drepte cu o aceeaşi distanță bine definită care poartă numele de *perioadă a translației* sau simplu, *translație*. Se pot reține aşadar, două sensuri pentru termenul de "translație" care desemnează atît operația de simetrie cît şi distanța periodică după care aceasta se produce. Compunerea translațiilor cu fiecare dintre izometriile punctuale generează noi elemente de simetrie care se repetă la infinit în spațiu.

Rețele Bravais

Pentru fiecare structură este caracteristic setul său de translații elementare sau *grupul translațiilor* care defineşte rețeaua spațială. În funcție de orientările celor trei translații elementare *a, b, c*, şi de raportul reciproc al mărimilor acestora se obțin rețele diferite care se deosebesc prin simetria lor. Numărul rețelelor posibile este totuşi limitat. Toate structurile cristaline pot fi descrise prin 14 grupuri de mişcări de ambele genuri, care conțin atît izometrii punctuale cît şi translații, şi prin care rețeaua se suprapune cu sine. Acestea sînt *grupurile Bravais* cărora le corespund cele 14 *rețele Bravais*.

Se numeşte rețea Bravais un sistem infinit de puncte care se obține prin repetarea a unui singur punct sau rețeaua infinită dedusă dintr-un punct cu ajutorul elementelor unui grup Bravais. Condițiile cerute unui rețele Bravais sînt:

(a) simetria ei să corespundă simetriei întregii rețele, adică simetria unei celule primitive sau neprimitive să corespundă simetriei holoedrice a sistemului,

(b) numărul unghiurilor drepte şi al laturilor egale să fie maxim,

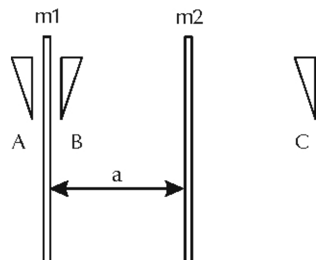
(c) volumul celulei să fie minim.

Singonie	Primitivă	Cu baze centrate	Centrate în volum	Cu fețe centrate	Romboedrică
triclinică **$\bar{1}$**	$P\bar{1}$				
monoclinică **2/*m***	P2/*m*	(B) C2/*m*			
rombică ***mmm***	P*mmm*	C (B,A) *mmm*	I*mmm*	F*mmm*	
hexagonală **6/*mmm***	P6/*mmm*				R3*m*
tetragonală **4/*mmm***	P4/*mmm*		I4/*mmm*		
cubică ***m*3*m***	P*m*3*m*		I*m*3*m*	F*m*3*m*	

GRUPURI CRISTALOGRAFICE DE SIMETRIE SPAȚIALĂ

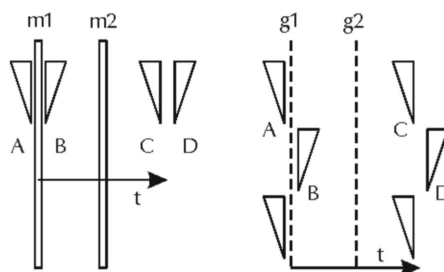
Teoremele simetriei spațiale

Teorema 7. Reflexia succesivă după două plane de simetrie paralele, aflate la distanța *a*, este echivalentă cu o translație $t = 2a$.

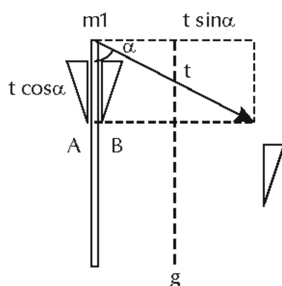


Teorema 7a. Orice translație *t* poate fi înlocuită cu o reflexie după două plane aflate la distanța $t/2$ unul de altul.

Teorema 8. Un plan de simetrie şi o translație perpendiculară pe el generează noi plane de simetrie "intercalate", paralele cu planul generator, de tip analog cu acesta şi la o distanță $t/2$ de el. Teorema se aplică indiferent de tipul planului generator.



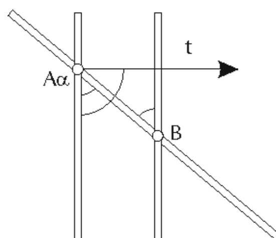
Teorema 9. Un plan de simetrie şi o translație *t* care face cu acesta un unghi α, generează un plan de reflexie-alunecare paralel cu planul generator şi situat la o distanță $(t/2)\sin\alpha$ de el, în sensul în care are loc translația. Componenta de alunecare în planul generat va fi $t\cos\alpha$.



Descompunem t într-o translație paralelă tcos α şi una perpendiculară tsin α. Conform teoremei 7, planul m1 şi translația perpendiculară vor genera un plan omolog cu primul, situat la (t/2) sinα. Translația paralelă va da o reflexie cu alunecare avînd componenta tcos α. Teorema este adevărată pentru orice plan generator. Din teoremă rezultă că în structura unui cristal al unui grup punctual cu plane de simetrie, vor apărea plane generate simple sau de reflexie alunecare.

Teorema 10. O axă de simetrie cu unghiul α şi o translație *t* perpendiculară pe ea, generează o axă de simetrie de acelaşi tip, paralelă cu axa inițială, plasată la distanța $(t/2)\sin\alpha/2$. Adică:

$$A_\alpha \,.\, t = m_I .\, m_{II} .\, m_I .\, m_{III} = 1 .\, m_{II} .\, m_{III} = A'_\alpha$$



Teorema este valabilă pentru orice tip de axă de simetrie. De exemplu, în cazul unei axe elicoidale cu unghi elementar α şi deplasare longitudinală t_1, compusă cu o translaţie perpendiculară, $t_\perp$ se poate scrie:

$$A_\alpha \,.\, t_1 . \,t_\perp = m_I . \,m_{II} . \,t_1 . \,m_I . \,m_{III} = 1 . \,t_1 . \,m_{II} . \,m_{III} = A'_\alpha . \,t_1$$

Teorema 11. O axă de simetrie cu un unghi de rotaţie α şi o translaţie t care face cu ea unghiul β generează o axă elicoidală. Dacă descompunem t într-o componentă paralelă $t_{||} = t \sin\beta$ şi o componentă normală $t_\perp = t \cos\beta$, avem:

$$A_\alpha \,.\, t = A_\alpha \,.\, t_{||} \,.\, t_\perp$$

unde $A_\alpha \,.\, t_\perp$ este o axă situată faţă de prima la o distanţă $(t/2) \sin\alpha/2$ de prima. Ceea ce se obţine este o axă elicoidală cu translaţia $t \cos\beta$. Teorema este valabilă pentru orice tip de axă. Astfel, o axă elicoidală cu unghi α şi deplasare t_1, compusă cu o translaţie t sub un unghi β, generează o axă elicoidală omoloagă:

$$A_\alpha \,.\, t_1 = A_\alpha \,.\, t_1 . \,t_\perp . \,t_{||} = A'_\alpha . \,t_1 . \,t_{||}$$

Teorema arată că o axă de simetrie care trece printr-un nod al celulei elementare, combinată cu translaţiile grupului Bravais, generează axe de simetrie simple şi elicoidale pe muchiile celulei, în centru şi în poziţiile nou generate.

O axă de simetrie cu unghi α include si rotaţiile multiple ale acesteia, iar axele de simetrie generate pot fi de ordine diferite. Luînd ca exemplu axa de ordin 4, aceasta include rotaţiile elementare:

$$2\pi\ (=1),\ \ \pi/2,\ \ 3\pi/2$$

Dacă la acestea vom adăuga translaţiile celulei primitive plane vom obţine:

	t_1	t_2	$t_1 + t_2$
1	1	1	1
π/2	π/2	3π/2	π/2
π	π	π	π
3π/2	3π/2	3π/2	3π/2

Teoremele enunţate nu epuizează combinaţiile posibile ale transformărilor de simetrie infinite, dar ilustrează diversitatea acestor combinaţii şi principiul deducerii lor.

Simbolurile internaționale ale grupurilor de simetrie spațială

Se numeşte *grup spațial de simetrie* mulțimea tuturor transformărilor simetrice ale unei structuri cristaline. Grupul spațial măsoară simetria rețelei cristaline aşa cum grupul punctual caracterizează simetria formelor exterioare sau a proprietăților sale macroscopice. Fiecare grup punctual conține cîteva grupuri spațiale. Pentru a deduce grupul punctual pornind de la cel spațial este suficient să se anuleze mintal toate translațiile, adică să se considere planele de reflexie alunecare ca plane simple şi axele elicoidale ca axe de rotație.

Există 230 de grupuri spațiale care au fost deduse concomitent şi independent de Schönflies şi Fedorov între 1890 şi 1894, deci cu două decenii înainte de a se confirma prin difracția razelor X, existența structurii cristaline.

Ordinea pozițiilor în simbolurile grupurilor spațiale

Singonia	Poziția în simbol			
	I (Simbolul Bravais)	II	III	IV
Cubică	**P, I, F**	Elementele de simetrie ale axelor de coordonate X,Y,Z	Patru axe de ordin 3	Elementele de simetrie diagonale*
Tetragonală	**P, I**	Elementele de simetrie ale axei Z	Elemente de simetrie ale axelor de coordonate orizontale X, Y	Elementele de simetrie diagonale
Hexagonală	**P(C), R**	Elementele de simetrie ale axei Z	Elemente de simetrie ale axelor de coordonate orizontale X, Y (U)	Elementele de simetrie diagonale
Rombică	**P, C (B, A), I, F**	Elementele de simetrie ale axei X	Elementele de simetrie ale axei Y	Elementele de simetrie ale axei Z
Monoclinică	**P, C (B, A)**	Elementele de simetrie ale axei Y		
Triclinică	**P**	**1, $\bar{1}$**		

DREPTELE ŞI PLANELE REȚELEI

Rețeaua spațială este un sistem de noduri care se află la extremitatea unor vectori de forma:

$$t_{p_1p_2p_3} = p_1a_1 + p_2a_2 + p_3a_3$$

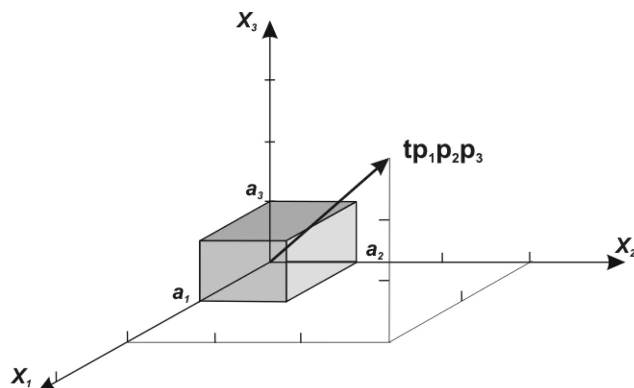
construiți pe setul celor trei translații elementare necoplanare ale rețelei: a_1, a_2, a_3 care sînt şi vectorii de coordonate sau, după cum se mai spune, formează baza vectorială a spațiului cristalin respectiv. Expresia de mai sus constituie baza cristalografiei geometrice şi din ea rezultă în particular, legea parametrilor raționali. O rețea infinită T(x) poate fi definită cu ajutorul relației

$$T(x) = \sum_{p_1}\sum_{p_2}\sum_{p_3}\delta(x - p_1a_1, y - p_2a_2, z - p_3a_3) = \sum_{p_1p_2p_3}\delta(r - t_{p_1p_2p_3})$$

unde funcția δ are valoarea 1 în noduri şi 0 în afara lor. Prin urmare, fiecare nod se caracterizează printr-un set de trei numere întregi p_1 p_2 p_3. Prin nodurile rețelei pot fi duse drepte ale căror poziții sînt comod de determinat cu ajutorul perechilor de noduri pe care acestea le străbat. În particular, dacă unul din dintre noduri e luat ca origine, atunci un alt nod

$p_1p_2p_3$ defineşte o asemenea dreaptă, iar simbolul ei va fi format din cei trei indici notați în paranteze drepte.

Poziția unui plan al nodurilor va putea fi determinată de trei noduri necoliniare. Dacă cele trei noduri se află pe axele de coordonate, atunci planul va tăia pe el segmente care sînt multipli întregi ai versorilor axelor sau ai translațiilor elementare: p_1a_1 pe prima axă, p_2a_2 pe a doua, p_3a_3 pe a treia. Setul de numere p_1 p_2 p_3 reprezintă parametrii Weiss ai planului.



Dacă nu interesează caracteristicile metrice ale cristalului, cei trei indici p_1 p_2 p_3 sînt suficienți pentru definirea rețelei, a dreptelor şi planelor acesteia. Dacă ne preocupă însă şi distanțele, unghiurile etc., atunci trebuie cunoscute şi valorile concrete ale translațiilor a_i.
Fie planul cu parametrii Weiss $p_1p_2p_3$. Ecuația sa are forma

$$x_1/p_1a_1 + x_2/p_2a_2 + x_3/p_3a_3 = 1,$$

iar dacă exprimăm coordonatele prin versorii axelor $x_i' = x_i/a_i$, atunci

$$x_1'/p_1 + x_2'/p_2 + x_3'/p_3 = 1,$$

ceea ce se mai poate scrie ca

$$h\,x_1' + k\,x_2' + l\,x_3' = p$$

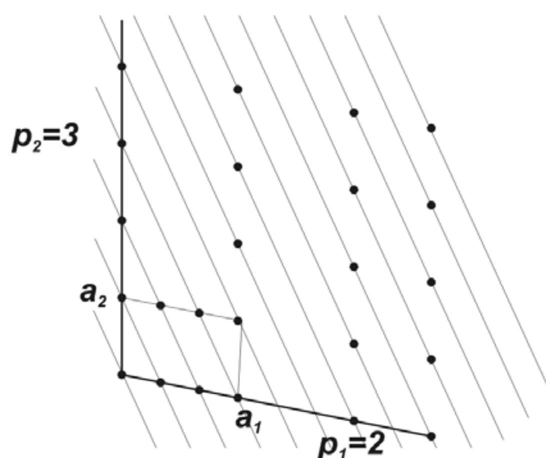
p_1a_1 pe prima axă, pe a doua, p_3a_3
unde $h=p_2p_3$, $k=p_1p_3$, $l= p_1p_2$ şi $p= p_1p_2p_3$; h, k şi l sînt indicii Miller ai planelor. Spre deosebire de notația fețelor, în cazul planelor structurii interne *nu se mai simplifică divizorul comun al indicilor* (dacă acesta există). De exemplu, feței (211) îi corespund plane de tipul (211), (422), (633) etc. Prin fiecare nodal rețelei poate trece un plan cu indicii(hkl) care va fi paralel cu un plan dat de relația

$$hx_1' + kx_2' + lx_3' = p$$

Produsul $p=p_1p_2p_3$ se numeşte *ordinul planului* şi arată cîte plane paralele (hkl) trec între planul care traversează originea

$$hx_1' + kx_2' + lx_3' = 0$$

şi planul considerat.



Fiecare dintre aceste plane va acoperi rețele plane de egală translație, adică rețele paralele şi echidistante. Sînt posibile orice valori p = 0, ±1, ±2...Condiția ca un anumit vector t_{p1p2p3} să se afle în planul hkl este

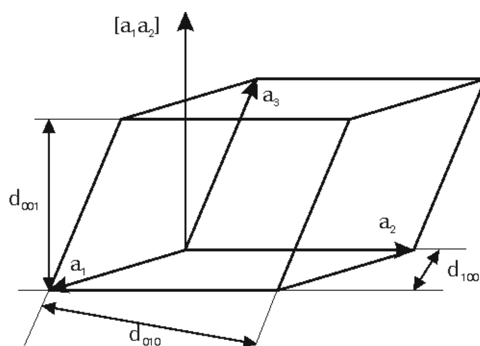
$$h_1p_1 + h_2p_2 + h_3p_3 = 0 \text{ adică tocmai legea zonelor.}$$

REȚEAUA RECIPROCĂ

Distanța dintre două plane din familia (hkl) se notează d_{hkl}. Ea se măsoară după normala la planul hkl şi depinde de indicii metrici a_1, a_2, a_3 (sau a,b,c) ai celulei elementare. Pe fiecare dintre planele familiei (hkl) se poate construi un vector perpendicular H_{hkl} a cărui lungime o definim ca fiind inversa distanței dintre plane

$$\mathbf{H_{hkl}} = d^{-1}_{hkl}$$

În cazul general al unei celule oblice, normala la planul a două translații elementare este dat de un produs vectorial $[\mathbf{a_i a_j}]$, adică un vector al cărui modul este aria $\mathbf{a_i a_j}$ a celulei plane respective, iar distanțele dintre plane sînt cîturile împărțirii volumului celulei la aria $\mathbf{a_i}\,\mathbf{a_j}$.



Volumul celulei este dat de

$\Omega = \mathbf{a_1}\,[\mathbf{a_2 a_3}] = \mathbf{a_2}[\mathbf{a_3 a_1}] = \mathbf{a_3}[\mathbf{a_1 a_2}]$, deci

$$d_{100} = \Omega \,/\, [\mathbf{a_2 a_3}]$$
$$d_{010} = \Omega \,/\, [\mathbf{a_3 a_1}]$$
$$d_{001} = \Omega \,/\, [\mathbf{a_1 a_2}]$$

ceea ce permite definirea a trei vectori perpendiculari pe planele de coordonate, şi anume

$$\mathbf{H_{100}} = \mathbf{a^*_1}$$
$$\mathbf{H_{010}} = \mathbf{a^*_2}$$
$$\mathbf{H_{001}} = \mathbf{a^*_3}$$

egali cu

$$\mathbf{a^*_1} = [\mathbf{a_2 a_3}] / \Omega$$
$$\mathbf{a^*_2} = [\mathbf{a_3 a_1}] / \Omega$$
$$\mathbf{a^*_3} = [\mathbf{a_1 a_2}] / \Omega$$

obținîndu-se

$$d_{100} = \mathbf{a_1}^{*-1}$$
$$d_{010} = \mathbf{a_2}^{*-1}$$
$$d_{001} = \mathbf{a_3}^{*-1}.$$

Dacă rețelele sînt ortogonale, atunci

$$\mathbf{a^*_1} = \mathbf{a_1}^{-1} = d_{100}^{-1}$$
$$\mathbf{a^*_2} = \mathbf{a_2}^{-1} = d_{010}^{-1}$$
$$\mathbf{a^*_3} = a_3^{-1} = d_{001}^{-1}$$

Vectorul **H** pentru un plan arbitrar cu indicii Miller (h,k,l) va fi

$$\mathbf{H_{hkl}} = h\mathbf{a_1} + k\mathbf{a_2} + l\mathbf{a_3}$$

Totalitatea vectorilor $\mathbf{H_{hkl}}$ construiți pe vectorii bazei $\mathbf{a_1}$, $\mathbf{a_2}$, $\mathbf{a_3}$ se numeşte *rețea reciprocă*, iar vectorii $\mathbf{a}^*_1$, $\mathbf{a}^*_2$, $\mathbf{a}^*_3$ (**a***, **b***, **c***), *versori ai rețelei reciproce*. Rețeaua reciprocă este definită în spațiul tridimensional reciproc, avînd dimensiunea lungimilor inverse. Între rețeaua atomică directă şi cea reciprocă se pot stabili următoarele legături:

- dreptele nodurilor într-una din rețele sînt perpendiculare pe planele din cealaltă rețea;
- dreptele dintre noduri într-o rețea sînt inversele distanțelor interplanare din cealaltă;
- indicii dreptelor dintr-o rețea sînt inverşii indicilor planelor din cealaltă;
- vectorii rețelei reciproce sînt definiți ca soluție a sistemului

$$\mathbf{a_1 a_1}=1 \quad \mathbf{a_2 a_1}=0 \quad \mathbf{a_3 a_1}=0$$
$$\mathbf{a_1 a_2}=0 \quad \mathbf{a_2 a_2}=1 \quad \mathbf{a_3 a_2}=0$$
$$\mathbf{a_1 a_3}=0 \quad \mathbf{a_2 a_3}=0 \quad \mathbf{a_3 a_3}=1$$

TRANSFORMĂRI ALE SISTEMELOR DE COORDONATE ÎN CRISTALOGRAFIE

După cum am arătat într-unul din capitolele anterioare sistemele de coordonate cristalografice se aleg în funcție de simetria cristalului, de apartenența acestuia la o anumită singonie. Fiecare sistem de referință va fi definit de o *relație axială* adică, de un set caracteristic de rapoarte ale modulelor versorilor axiali **a**, **b**, **c** şi de unghiurile pe care aceştia le formează: α (**b** ^ **c**), β (**a** ^ **c**), γ (**a** ^ **c**). În funcție de sistemul de cristalizare, cei trei versori **a**, **b**, **c** pot aparține unui triedru T{**abc**} ortogonal – ca în cazul sistemelor cubic, tetragonal şi rombic, sau neortogonal – ca în cazul sistemelor hexagonal, trigonal, monoclinic şi triclinic. În cazul sistemelor neortogonale este utilă, pe lîngă stabilirea sistemului de referință direct T{**abc**}, şi definirea unui sistem de referință reciproc T*{**a*b*c***} după cum urmează: **a*** $\perp$ (**b**,**c**), **b*** $\perp$ (**a**,**c**) şi **c*** $\perp$ (**a**,**b**).

Versorii sistemului reciproc vor fi, după cum urmează:

$$\mathbf{a^*} = \mathbf{bc}\sin\alpha / V;$$
$$\mathbf{b}^* = \mathbf{ac}\sin\beta / V;$$
$$\mathbf{c^*} = \mathbf{ab}\sin\gamma / V$$

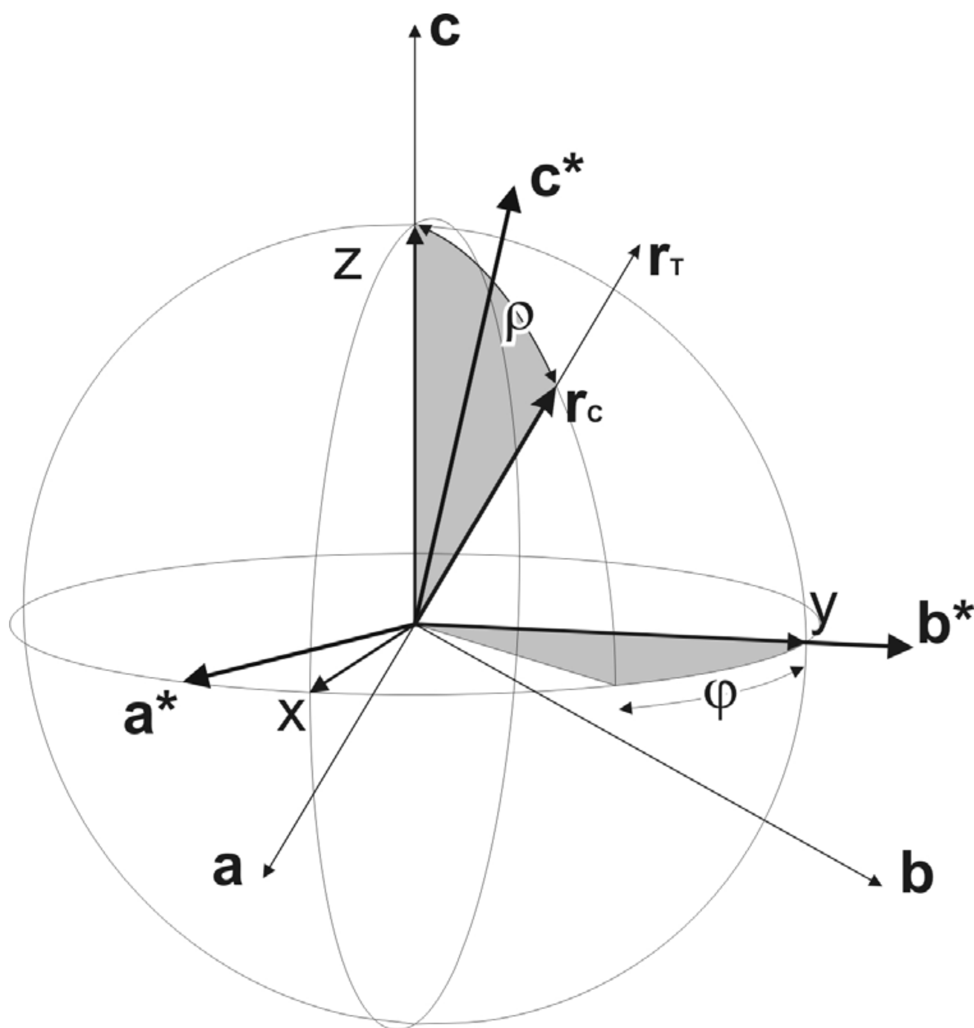
unde V = **abc** $\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

Componentele unei direcții **r** perpendiculare pe un plan oarecare (hkl) vor respecta condiția

r = h**a*** + k**b*** + l**c***

adică, vor fi egale cu indicii Miller ai planului, dar numai prin raportare la axele sistemului reciproc. Componentele vectorului **r**, definite în spațiul direct, vor fi egale cu indicii Miller ai planului perpendicular numai în cazul în care ambele elemente se pot raporta la axe cu versori egali. Spre exemplu, într-un sistem ortogonal cu **a**=1, **b**=1, **c**=3, planul (hkl=210) este perpendicular pe direcția [mno=210]. În toate celelalte cazuri, relația între componentele de direcție [mno] ale unui vector şi indicii Miller ai planului perpendicular, este mult mai complexă şi va fi tratată într-unul din paragrafele de mai jos.

Proiecția stereografică a unei direcții sau a unui plan implică transpunerea coordonatelor de direcție [mno], a parametrilor Weiss sau a indicilor Miller în coordonate bidimensionale. Prin însuşi principiul de construcție al proiecției stereografice, un pas intermediar, obligatoriu, al acestei transpuneri de coordonate îl constituie transformarea coordonatelor analitice ale unei direcții sau ale unui plan, în *coordonate sferice* măsurate după cum urmează: φ - "longitudine" – măsurată după direcția **b*** ($\equiv$ **b** în cazul singoniilor ortogonale) şi ρ - "latitudine" – măsurată după direcția axei cristalografice **c** (figura următoare).



*Relația dintre un sistem de axe de coordonate oarecare T{**abc**}, sistemul corespunzător de axe reciproce T*{**a*b*c***}, un sistem de axe cartezian C {**x**,**y**,**z**} cu orientare standard, şi sistemul de coordonate sferice φ şi ρ*

Între un set de indici Miller, parametri Weiss sau componente [mno] ale unei direcții, pe de-o parte, şi un set de coordonate sferice, pe de altă parte, se poate stabili o relație univocă, relativ uşor de dedus în cazul celor mai multe singonii (a se vedea tabelul de mai jos), formulele de calcul găsindu-se în multe manuale consacrate. Nu acelaşi lucru este valabil însă, în cazul singoniei triclinice, pentru care relația axială este de forma **a** ≠ **b** ≠ **c**, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$, şi pentru care calculul coordonatelor sferice poate ridica dificultăți foarte mari.

Formule pentru calculul unghiurilor φ şi ρ, în funcție de indicii Miller şi de elementele axiale, în toate singoniile cristalografice cu excepția celei triclinice.

Singonie	**tan φ**	**tan ρ**	
		k ≠0	**k = 0**
monoclinică	$\frac{hc/a + l\sin(\beta - 90)}{kc\sin\beta}$	$\frac{kc}{l\cos\varphi}$	$\frac{hc/a + l\sin(\beta - 90)}{l\sin\varphi\cos(\beta - 90)}$
rombică	$\frac{h}{ak}$	$\frac{kc}{l\cos\varphi}$	$\frac{hc}{la\sin\varphi}$
tetragonală	$\frac{h}{k}$	$\frac{c}{l}\sqrt{h^2 + k^2}$	
hexagonală	$1.1547(\frac{h}{k} + \frac{1}{2})$	$\frac{kc}{l\cos\varphi}$	$\frac{hc}{l\sin(\varphi - 30)}$
cubică	$\frac{h}{k}$	$\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{l^2}}$	

Ne propunem aşadar, descrierea unui algoritm de transformare a tripletelor de direcție [mno] sau a indicilor Miller (hkl) în coordonate sferice φ şi ρ prin *ortogonalizarea sistemului de axe triclinic*, adică al transformării unui sistem oarecare (natural) T{**abc**} într-unul cartezian C{**xyz**}. Din multitudinea de posibilități pe care le avem de a orienta sistemul cartezian în raport cu cel triclinic am ales următoarea variantă, adoptată ca standard de cea mai mare parte a literaturii cristalografice: **z** || **c**; **y** || **b***; **x** ⊥ **c**.

În această orientare, relația dintre sistemul natural şi cel cartezian este descrisă de următoarele relații:

$$\mathbf{a} = a_{11}\mathbf{x} + a_{31}\mathbf{z}$$
$$\mathbf{b} = a_{12}\mathbf{x} + a_{22}\mathbf{y} + a_{32}\mathbf{z}$$
$$\mathbf{c} = a_{33}\mathbf{y}$$

unde **x**, **y** şi **z** reprezintă versorii axelor din sistemul cartezian, iar a_{ij}, un set de numere reale. Astfel, o direcție $\mathbf{r_C}$ din sistemul cartezian va fi exprimată în funcție de coordonatele sistemului natural prin relația:

$$\mathbf{r_C} = \mathbf{A}\,\mathbf{r_T}$$

unde **A** este *matricea de ortogonalizare* a sistemului natural, de forma:

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Între o direcție $\mathbf{r}_T$ definită în sistemul natural T{**abc**} şi aceeaşi direcție $\mathbf{r}_{T^*}$ definită în sistemul reciproc T*{**a*b*c***}există următoarea relație:

$$\mathbf{r}_{T^*} = \begin{vmatrix} \mathbf{a \cdot a} & \mathbf{a \cdot b} & \mathbf{a \cdot c} \\ \mathbf{b \cdot a} & \mathbf{b \cdot b} & \mathbf{b \cdot c} \\ \mathbf{c \cdot a} & \mathbf{c \cdot b} & \mathbf{c \cdot c} \end{vmatrix} \mathbf{r}_T = \begin{vmatrix} a^2 & abcos\gamma & accos\beta \\ abcos\gamma & b^2 & bccos\alpha \\ accos\beta & bccos\alpha & c^2 \end{vmatrix} \mathbf{r}_T = \mathbf{B}\,\mathbf{r}_T$$

Transpunerea unei direcții $\mathbf{r}_C$ din sistemul cartezian în sistemul reciproc T*{**a*b*c***} se realizează conform relației

$$\mathbf{r}_{T^*} = \mathbf{A}^t\,\mathbf{r}_C$$

unde $\mathbf{A}^t$ reprezintă transpusa matricii de ortogonalizare **A**:

$$\mathbf{A}^t = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ 0 & 0 & a_{33} \end{vmatrix}$$

Înlocuind în pe $\mathbf{r}_C$ cu $\mathbf{r}_C = \mathbf{A}\,\mathbf{r}_T$ stabilit anterior, rezultă:

$$\mathbf{r}_{T^*} = \mathbf{A}^t\,\mathbf{A}\,\mathbf{r}_T = \mathbf{B}\,\mathbf{r}_T$$

Astfel, pe baza ecuației

$$\mathbf{B} = \mathbf{A}^t\mathbf{A}$$

putem stabili valoarea termenilor a_{ij} din matricea de ortogonalizare **A**. Efectuând produsul $\mathbf{A}^t\mathbf{A}$ obținem:

$$\mathbf{A}^t\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a_{11}^2+a_{31}^2 & a_{11}a_{12}+a_{31}a_{32} & a_{31}a_{33} \\ a_{11}a_{12}+a_{31}a_{32} & a_{12}^2+a_{22}^2+a_{32}^2 & a_{32}a_{33} \\ a_{31}a_{33} & a_{33}a_{32} & a_{33}^2 \end{vmatrix}$$

Egalând termen cu termen această matrice cu **B**, obținem matricea **A**:

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} asin\beta & -bsin\alpha cos\gamma^* & 0 \\ 0 & bsin\alpha sin\gamma^* & 0 \\ acos\beta & bcos\alpha & c \end{vmatrix}$$

semnificația variabilelor fiind, după cum urmează:

- $\sin\gamma^* = \dfrac{V}{abc\sin\alpha\sin\beta}$
- $\cos\gamma^* = \dfrac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$

Procedura de calcul. Fie $\mathbf{r}_{[mno]}$ direcția aleasă pentru proiecție, în componente [mno] date după sistemul de referință T. Se înmulţeşte vectorul $\mathbf{r}_{[mno]}$ cu **A**, obținându-se proiecția lui – $\mathbf{r}_{C[m'n'o']}$ – în sistemul cartezian:

$$\begin{vmatrix} m' \\ n' \\ o' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m \\ n \\ o \end{vmatrix} \quad \mathbf{A}$$

Se normalizează vectorul $\mathbf{r}_{C[m'n'o']}$, adică, se împarte fiecare componentă a sa la $\sqrt{m'^2+n'^2+o'^2}$ şi se obține vectorul unitar $\mathbf{r}_{C[m'n'o']}$. Din figura anterioară se poate observa că proiecția (componenta) vectorului $\mathbf{r}_C$ pe axa **Z** este cosρ. În mod asemănător, proiecția lui $\mathbf{r}_C$ pe axa **Y** este sinρcosφ, iar pe axa **X**, sinρsinφ. Aşadar, pentru aflarea unghiurilor ρ şi φ, se rezolvă ecuațiile:

ρ = arccos(o')
φ = arcsin(m'/sinρ) sau
φ = arccos(n'/sinρ)

Unghiurile φ şi ρ obținute sunt măsurate astfel: φ, în sens anti-trigonometric, pornind de la direcția **Y**, iar ρ, în acelaşi sens, pornind de la sensul pozitiv al axei **Z**, spre ecuatorul sferei de proiecție. În funcție de valorile lui m, n şi o care determină octantul trigonometric în care se va proiecta direcția aleasă, vor fi efectuate corecțiile corespunzătoare.

În cazul unui plan oarecare, dat prin indicii Miller (hkl), coordonatele sferice se vor referi la normala la plan, $\mathbf{r}_{(hkl)}$. Procedeul de aflare a unghiurilor φ şi ρ este asemănător cu cel descris mai sus, deosebirea constând în faptul că matricea de ortogonalizare va fi *inversa transpusei matricii* **A**

$$\mathbf{A_P} = \mathbf{A^{t-1}} = \begin{vmatrix} a^*\sin\gamma^* & 0 & -c^*\cos\beta\sin\alpha^* \\ a^*\cos\gamma^* & b^* & c^*\cos\alpha^* \\ 0 & 0 & c^*\sin\alpha^*\sin\beta \end{vmatrix}$$

unde

- $\sin\alpha^* = \dfrac{V}{abc\sin\beta\sin\gamma}$
- $\cos\alpha^* = \dfrac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$

Proiecția normalei $\mathbf{r}_{(hkl)}$ în sistemul cartezian ales va fi calculată astfel

$$\begin{vmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} \quad \mathbf{A_p}$$

După normalizarea vectorului $\mathbf{r}_{C(h'k'l')}$, unghiurile φ şi ρ vor putea fi aflate rezolvând ecuația

$$\begin{vmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\varphi\sin\rho \\ \cos\varphi\sin\rho \\ \cos\rho \end{vmatrix}$$

Este de remarcat faptul că matricea $\mathbf{A_P}$ descrie şi relația dintre un plan (hkl) şi direcția perpendiculară pe acesta, [h'k'l'] fiind chiar indicii de direcție în sistem cartezian ai vectorului perpendicular pe planul (hkl). Pentru a afla componentele acestui vector în sistemul natural, se va efectua înmulțirea $[h'k'l']^t$ $\mathbf{A^{-1}}$.

Metoda descrisă poate fi aplicată oricărui sistem cristalografic, matricile de ortogonalizare particularizându-se corespunzător. Spre exemplu, în cazul sistemelor de cristalizare cărora le sunt proprii sisteme de referință ortogonale, matricea **A** va lua forma

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}$$

iar $\mathbf{A_P}$:

$$\mathbf{A_P} = \begin{vmatrix} a^* & 0 & 0 \\ 0 & b^* & 0 \\ 0 & 0 & c^* \end{vmatrix}$$

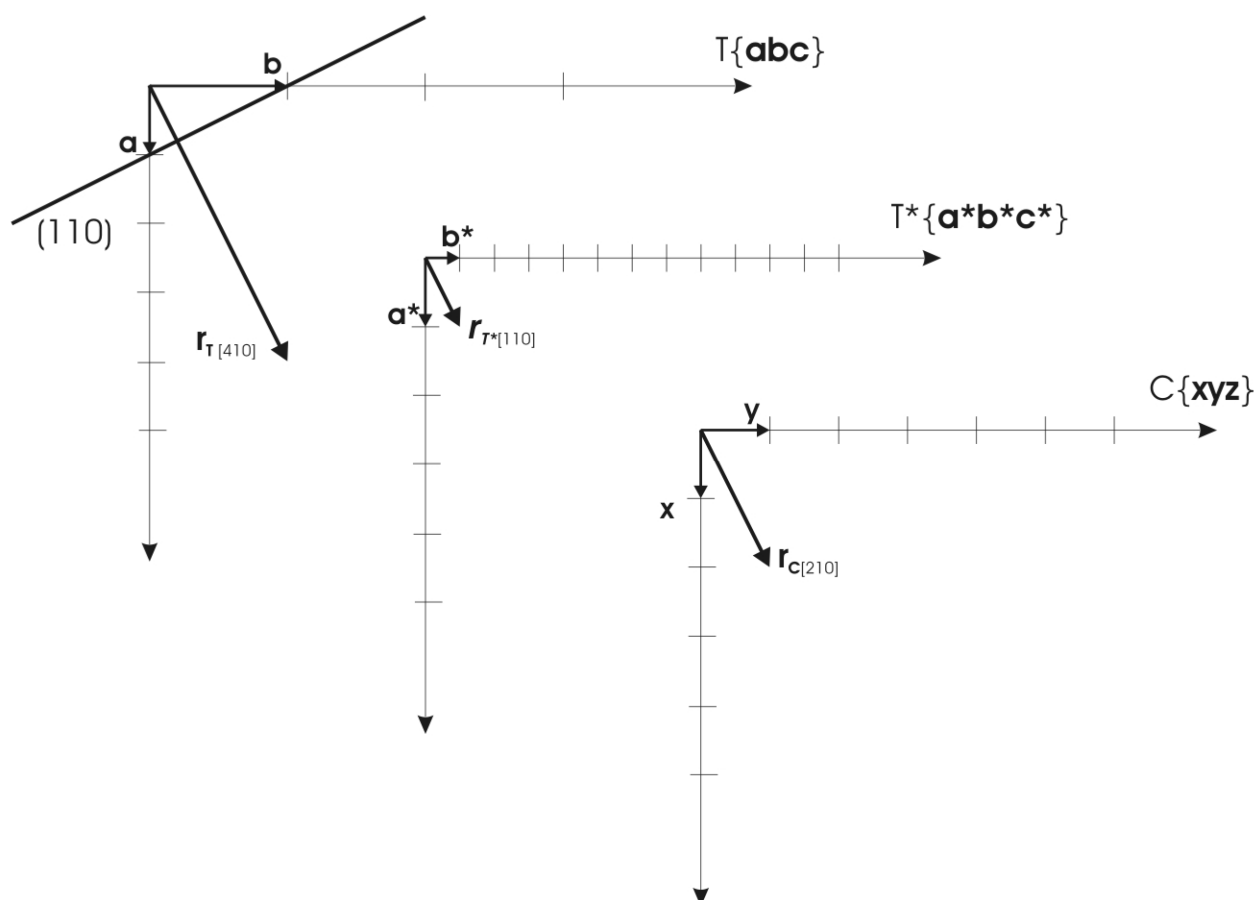
Pentru a înțelege mai bine relația dintre un sistem natural T{**abc**}, şi sistemele cartezian C{**xyz**} şi reciproc T*{**a*b*c***} corespunzătoare, putem analiza următorul exemplu: să determinăm componentele de direcție în T, ale vectorului **r** perpendicular pe planul (110) definit într-o singonie rombică ($\alpha=\beta=\gamma=90°$) cu: **a**=1, **b**=2 (valoarea lui **c** nu are importanță în acest exemplu).

Poziția planului (110) este redată în figura următoare. În conformitate cu relația **r** = h**a*** + k**b*** + l**c***, în sistemul reciproc T*, vectorul **r** va avea componentele de direcție egale cu indicii Miller ai planului, adică [110]. Pentru singonia aleasă, direcțiile axelor reciproce coincid cu cele ale axelor directe, dar versorii acestora vor fi: **a***=1/**a** =1, **b***=1/**b**=½. Pentru a afla componentele lui **r** în C, se efectuează înmulțirea $[hkl]^t$ $\mathbf{A_P}$, unde $\mathbf{A_P}$ va avea forma din ultima ecuație. Prin normalizare, se obține vectorul $\mathbf{r_C}$ cu componentele [210].

Pentru a determina componentele lui **r** în T, înmulțim pe $\mathbf{r_C}$ cu $\mathbf{A^{-1}}$ având expresia

$$\mathbf{A^{-1}} = \begin{vmatrix} a^*\sin\beta^* & -b^*\sin\alpha^*\cos\gamma & 0 \\ 0 & b^*\sin\alpha^*\sin\gamma & 0 \\ a^*\cos\beta^* & b^*\cos\alpha^* & c^* \end{vmatrix}$$

Pentru exemplul ales însă, $\mathbf{A^{-1}}$ ia forma lui $\mathbf{A_P}$ din ultima ecuație. În final, vom obține $\mathbf{r_T}$ cu componentele [410].



*Proiecții în spațiul direct (a), reciproc (b) şi cartezian (c) ale vectorului **r**, perpendicular pe planul (110)*

DIFRACȚIA RAZELOR X ÎN CRISTALE

Studiul structurii atomice a substanțelor se bazează pe fenomenele de difracție a radiațiilor X, a electronilor sau a neutronilor. Teoria difracției, care studiază legătura dintre împrăştierea radiaților şi aşezarea în spațiu a atomilor, este aceeaşi pentru toate radiațiile, însă în cele ce urmează ne vom referi la metoda cea mai des utilizată şi anume, cea bazată pe radiațiile X.

Radiațiile electromagnetice cu lungimi de undă foarte mici pot fi difractate de rețelele cristaline datorită existenței unor interspații cu dimensiuni mici în aceste structuri ("mici" însemnînd de fapt, "comparabile" ca dimensiuni cu lungimile de undă ale radiațiilor care se difractă). Razele X şi electronii accelerați sînt radiații potrivite pentru acest scop deoarece au lungimi de undă foarte reduse: în general mai mici de 2Å, în timp ce interstițiile cristaline nu sînt mai mici decît 2Å. Procesul de difracție are drept rezultat formarea unei *imagini de interferență* cu ajutorul cărora se pot obține informații asupra geometriei rețelei cristaline:

- se pot deduce familii de plane reticulare paralele şi echidistante cu intervalul d_{hkl}, din care se pot calcula dimensiunile motivului repetabil al rețelei (celula elementară);

- se pot deduce tipurile de atomi şi poziția lor în celula elementară, adică se poate determina structura cristalină

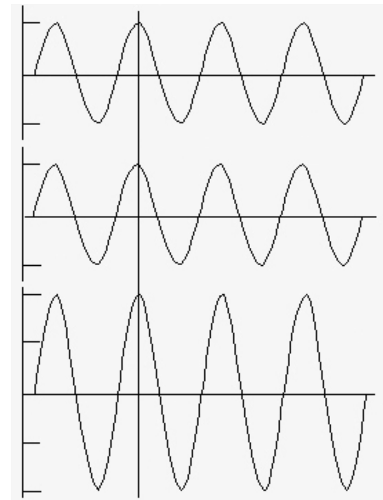
Geometria şi conținutul unei structuri cristaline sînt de cea mai mare importanță pentru cunoaşterea şi caracterizarea unei specii minerale sau a oricărui tip de material, deoarece acestea oferă informații despre tipurile şi numărul de atomi de diverse specii (compoziția chimică), precum şi despre aranjamentul acestor atomi. Cu aceste date, putem stabili cu precizie identitatea unui material şi putem calcula sau prezice practic, oricare proprietăți ale materialului respectiv.

Difracția poate fi definită ca un proces de interacțiune între o undă şi un obiect, în urma căruia se transmite o anumită informație despre geometria obiectului respectiv. Această interacțiune constă în esență, dintr-o *deviere* (*împrăştiere*) a undelor de la traseul lor inițial, avînd drept rezultat formarea unor fascicule de raze *defazate* care *interferă*.

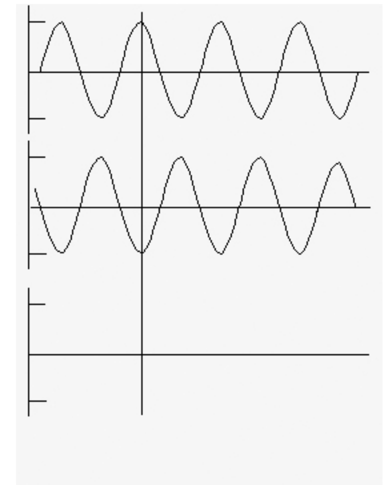
Deoarece toate undele vor avea tendința de a parcurge traiectorii rectilinii în spațiu, difracția va fi observabilă numai dacă vor fi suficiente radiații deviate şi întîrziate. Această proporție de radiații deviate şi defazate se poate obține, forțînd undele să treacă prin spații foarte înguste cum ar fi orificii sau fante într-un obiect. Cît de "înguste" vor fi aceste orificii sau fante, va depinde de lungimea de undă a radiațiilor pe care vrem sa le difractăm. Dacă orificiile sau fantele sînt prea mari, atunci un număr prea mare de raze vor trece nedeviate (formînd ceea ce numim *fascicul direct*) obliterînd razele difractate. Dacă orificiile sînt prea mici, procesul va fi practic imposibil de observat.

Undele defazate vor interfera în funcție de diferențele de drum existente între acestea, generînd imagini de interferență (sau *figuri de difracție)* caracteristice. Se pot distinge următoarele tipuri de interferență:

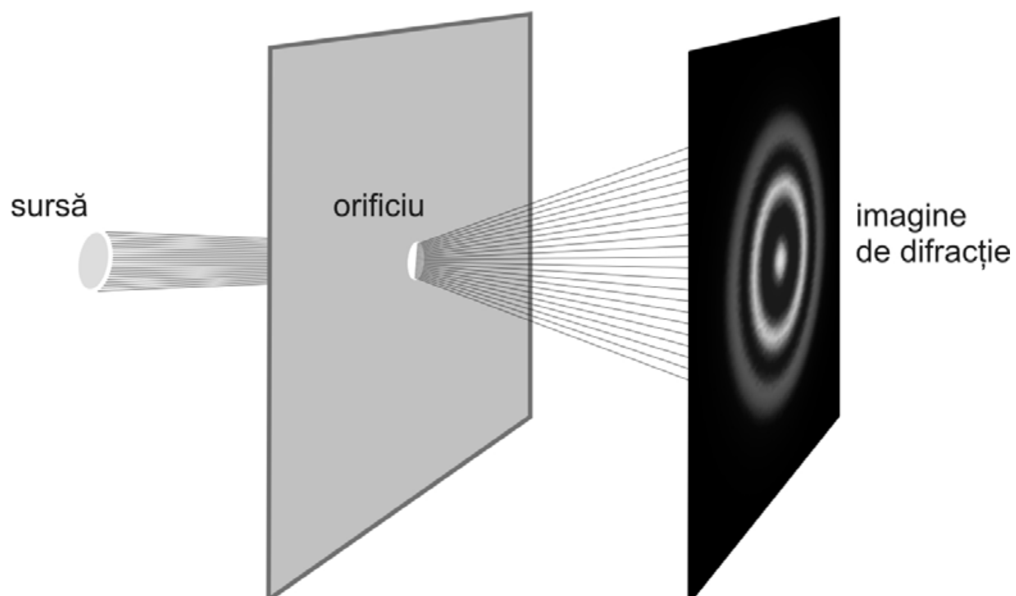
1) *Interferența constructivă*. Dacă două unde întîrzie una față de alta cu *un număr întreg de lungimi de undă* interferența lor va genera o undă cu o amplitudine dublă față de amplitudinile fiecărei unde în parte.

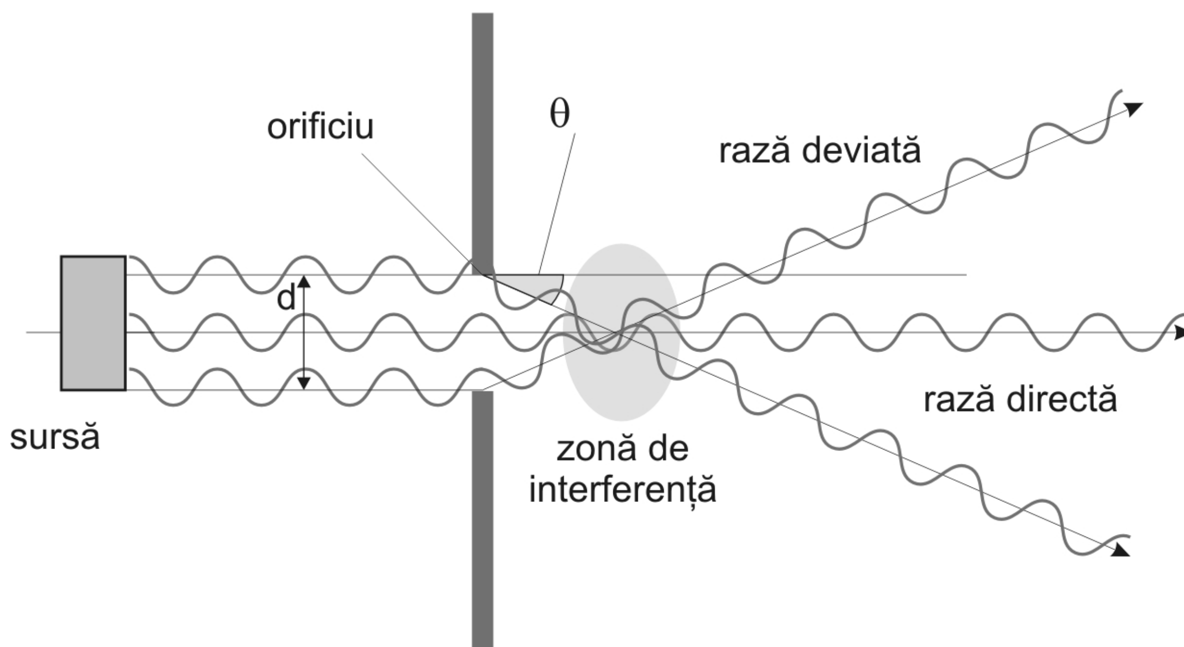


2) *Interferența distructivă*. Dacă cele două unde sînt defazate cu *un număr fracționar de lungimi de undă* amplitudinea undei rezultante va fi ma redusă decît amplitudinile fiecărei unde în parte. Daca intirzierea este de o semi-lungime de undă (sau de un număr impar de semilungimi de undă) – ca în figura alăturată – cele două oscilații vor genera o undă cu amplitudine *zero*, adică se vor "stinge" reciproc.

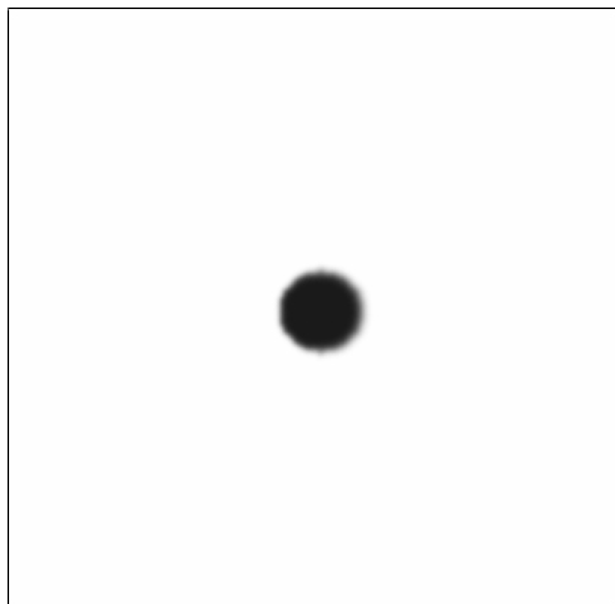


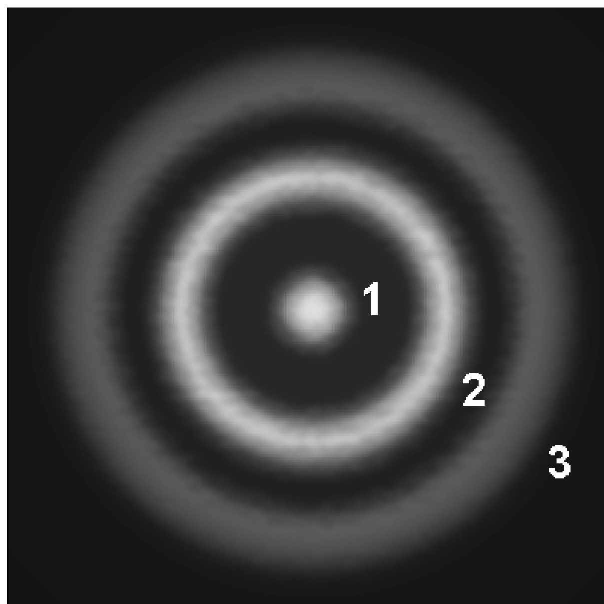
Sa considerăm o sursă de lumină (lungime de undă aproximativă, între 400 şi 700 nm) şi un paravan în care este practicat un orificiu cu diametrul de ordinul cîtorva zecimi de milimetru (acest ordin de dimensiuni poate fi considerat "bun" pentru a realiza difracția radiației luminoase incidente). În aceste condiții, pe un ecran aflat în spatele paravanului nu va fi proiectat doar un cerc luminos corespunzător orificiului, ci o pată cu structură complexă formată dintr-o alternanță de cercuri luminoase şi întunecate, din ce în ce mai estompate către exteriorul figurii (a se vedea figura de mai jos).





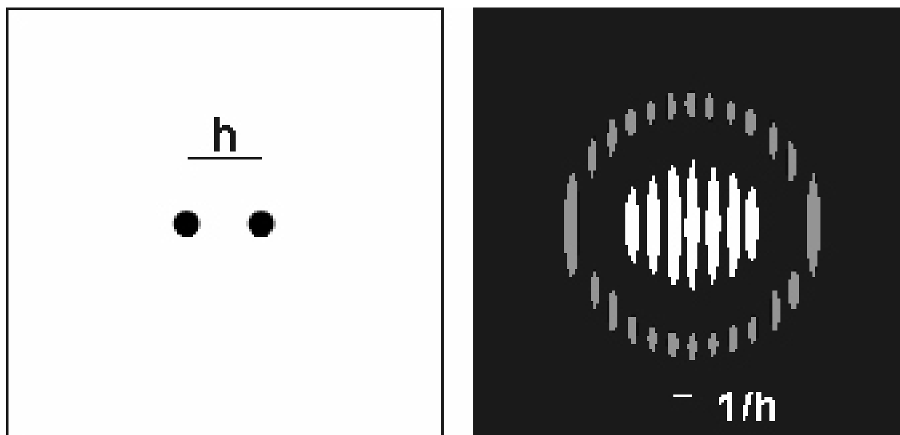
Unele raze vor străbate paravanul fără a fi deviate, în timp ce altele vor fi împrăştiate la marginile orificiului, abătîndu-se astfel de la traiectoria lor inițială. În noul lor drum vor intersecta alte raze (inclusiv pe cele directe) şi – în funcție de diferența de drum dintre ele – vor interfera cu acestea fie *constructive,* fie *distructiv*. De exemplu, diferența de drum dintre raza directă (centrală) şi cea care se loveşte de marginea de sus a orificiului, va fi egală cu $d \cdot \sin\theta$. Dacă această diferență de drum este *un număr întreg* ($n\lambda$) *de lungimi de undă*, atunci cele două raze îşi vor dubla amplitudinea, adică vor genera un *maxim de difracție* (sau *interferență*).



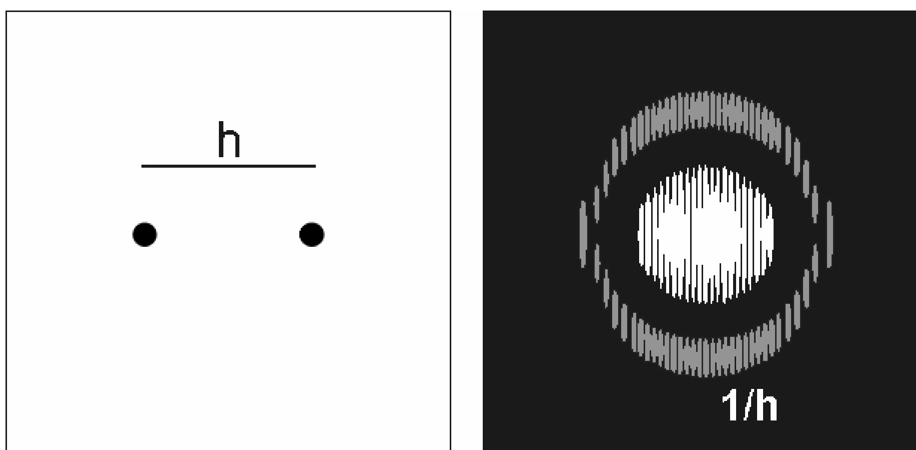


Să examinăm structura figurii de difracție în relație cu modul de interferență a razelor care străbat orificiul de difracție. Pata centrală (1) corespunde unei diferențe de drum nule, adică acelei părți din fascicul care trece nedeviată. Cercul luminos 2 corespunde unui maxim de interferență datorat compunerii unor radiații defazate cu *o lungime de undă* (în relația $n\lambda = d\sin\theta$, $n=1$). Cercul 3 este dat de interferența constructivă a unor raze defazate cu *două lungimi de undă* ($n=2$). Cercurile sînt din ce în ce mai slabe spre margini, pentru că odată cu creşterea lui n, vor fi din ce în ce mai puține raze care să satisfacă condiția $n\lambda = d\sin\theta$. Cercurile întunecate corespund unor minime de interferență corespunzătoare unor diferențe de drum de cîte o semi-lungime de undă (cercul dintre 1 şi 2), trei semilungimi de undă (cercul dintre 2 şi 3) etc.

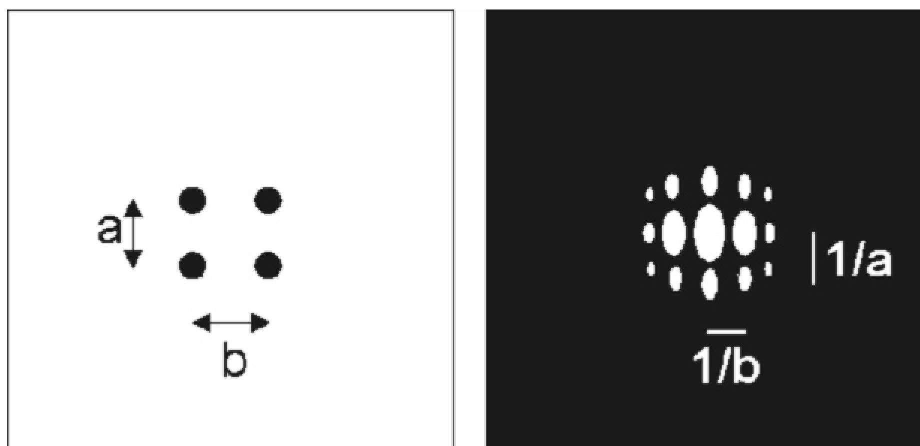
Să complicăm puțin perforația paravanului şi în loc de un singur orificiu să considerăm două, situate la o distanță h.



Fiecare orificiu va forma o figură de difracție cu cercuri ca cea descrisă anterior. Razele difractate de la cele două orificii vor interfera şi ele, unele cu altele, astfel încît figura de difracție va fi mai complexă. Putem încă să recunoaştem cercurile luminoase 1 si 2 (de obicei, cercul 3 devine prea slab pentru a mai fi observat), dar aceste cercuri apar divizate în cîteva benzi verticale dispuse la o distanță de 1/h unul față de altul. Numărul benzilor care apar in cercul 1 depinde de raportul dintre diametrul găurilor şi distanța h. Cu cît distanța h creşte sau diametrul orificiiilor scade, cu atît vom avea mai multe benzi verticale (a se vedea figura de mai jos).



Să considerăm cazul unei mici rețele planare cu patru orificii situate în vîrfurile unui dreptunghi cu laturile a x b. Figura de difracție începe să se dividă în pete luminoase distincte, situate la distanțe de 1/a şi respectiv, de 1/b.



Şi în final, cazul unei reţele cvasi-infinite, aşa cum întîlnim în cristale:

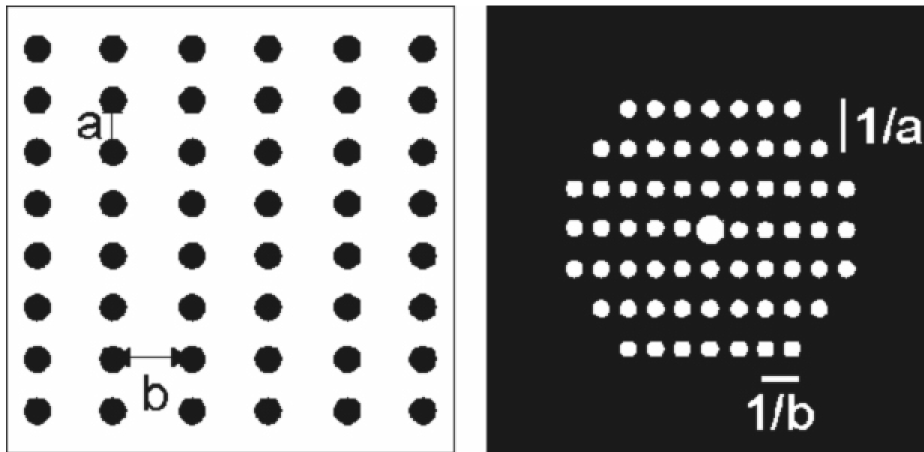
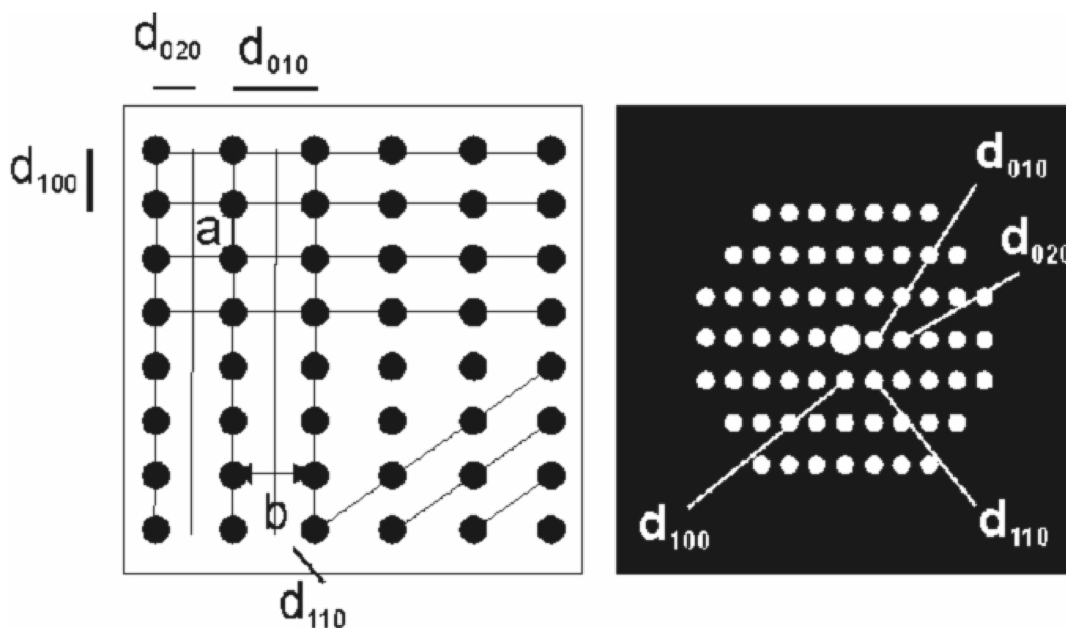
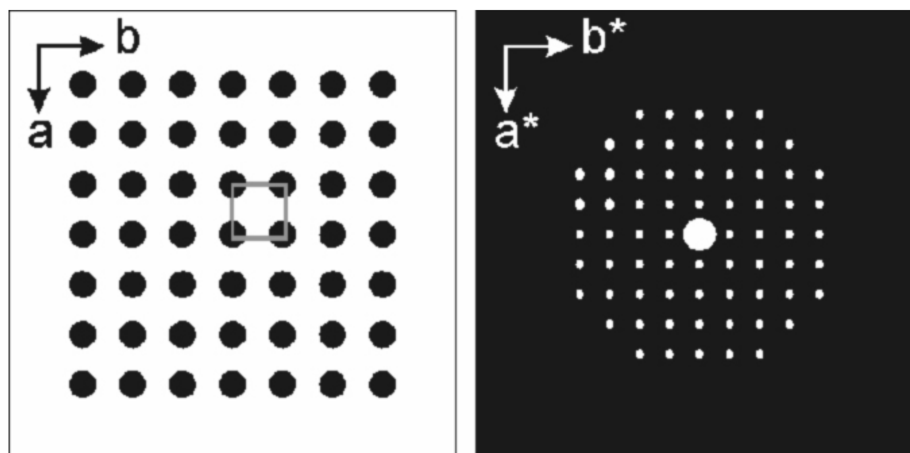


Figura de difracţie reprezintă *transformanta* sau *proiecţia* reţelei reale în *spaţiul reciproc*. În reţeaua reciprocă fiecare punct reprezintă o *familie de plane* cu echidistanţa d_{hkl}. O astfel de figură se poate obţine nu numai cu lumină, dar şi cu orice radiaţie electromagnetică, raze X, electroni acceleraţi, etc., cu condiţia ca să existe o bună corespondenţă între lungimea de undă a radiaţiei şi mărimea orificiilor.

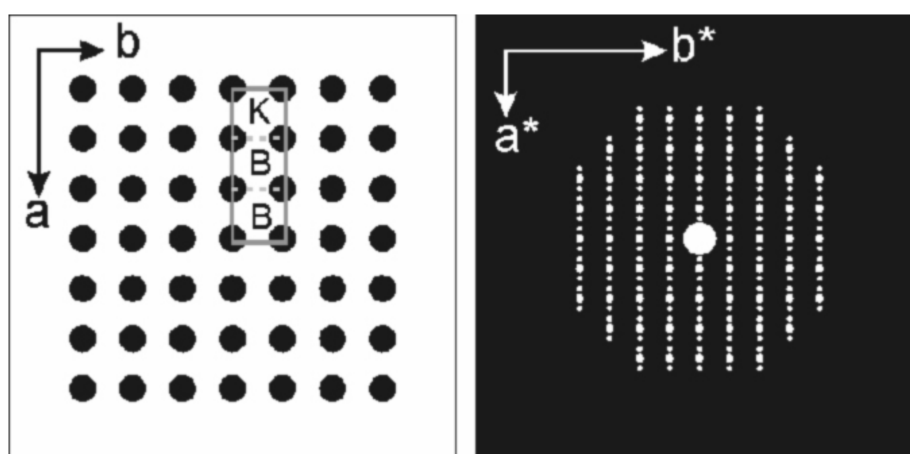


În figura de mai sus, în stînga (imaginea *reţelei directe*) putem defini mai multe familii de plane reticulare, fiecare caracterizată univoc printr-o echidistanţă reticulară d_{hkl}; exemple: d_{100}=**a**, d_{010}=**b**, d_{110}, etc. Toate aceste familii corespund unui punct singular (maxim de difracţie) in figura de difracţie din dreapta. Distanţa între centru şi spotul notat d_{100} este de $1/d_{100}$. La fel, distanţa între centru şi spotul d_{010} este $1/d_{010}$. Dacă definim o familie de plane paralele cu **a**, dar cu o echidistanţă de *jumătate* din d_{010}, aceasta se va numi d_{020}. În figura de difracţie, distanţa de la centru la spotul d_{020} va fi de *două ori mai mare* decît cea dintre centru si spotul d_{010}.

Să considerăm un caz concret: bismutina – Bi_2S_3, are o celulă elementară rombică cu următorii parametri: **a** = 11.23, **b** = 11.27 şi **c** = 3.91 Å. Deoarece **a** este aproape egal cu **b**, o secţiune a reţelei directe perpendiculară pe axa **c** ar arăta ca în figura următoare (stînga), adică asemenea unei reţele pătratice cu **a**=**b**. Se va ţine seama de faptul ca punctele negre nu sînt atomi, ci puncte simetric echivalente din reţea. În dreapta este redată figura de difracţie corespunzătoare. Parametrii **a*** şi **b*** (citite a-stelat şi b-stelat) reprezintă translaţiile elementare în reţeaua reciprocă, egale, respectiv, cu 1/**a** şi 1/**b**.

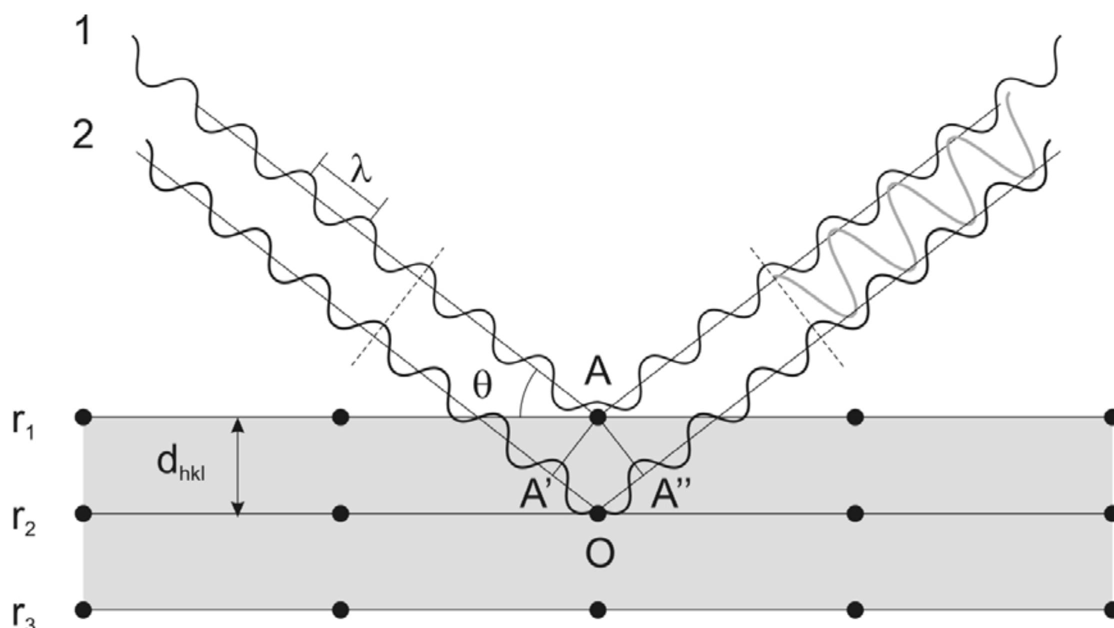


Gladitul este un compus înrudit, dar care are o celulă elementară de trei ori mai mare după direcția **a** decît bismutina: **a**=33.66, **b**=11.45, **c**=4.02 Å. În celula gladitului intră două celule de tip bismutină (B) şi una uşor deosebită din punct de vedere al conținutului, numită celulă de krupkait (K). Deci, formula gladitului va fi B+B+K. Rețeaua directă şi figura de difracție vor arata ca mai jos:



În rețeaua directă se remarcă faptul că parametrul **a** este aproximativ de trei ori mai lung decît **b**. În rețeaua reciprocă (figura de difracție), **a*** este în schimb, de trei ori mai scurt deci **b***, deoarece ambele se măsoară ca 1/**a** şi respectiv ca 1/**b**. Spoturile mai mari au aceeaşi distribuție ca în bismutină, deoarece aceste celule mici (B şi K) sînt responsabile de cele mai multe efecte de difracție. Fiecare spot mai mare are doi sateliți care corespund întregii celule de gladit (B+B+K). Distanța dintre două spoturi mari, măsurată în lungul lui **a*** corespunde cu 1/**a** din bismutină sau krupkait. Distanța dintre un spot mare şi unul mic, alăturat, sau dintre două spoturi mici alăturate, corespunde unei lungimi de trei ori mai mari decît **a** din bismutină, adică acelui parametru **a** de 33 Å din gladit.

Să ne reamintim că unul dintre scopurile studiului cristalelor prin difracție de raze X este acela de a obține cît mai multe echidistanțe reticulare d_{hkl}, permițîndu-ne astfel să calculăm dimensiunile motivului repetabil al rețelei, adică parametrii celulei elementare. Dacă un fascicul de radiații Roentgen este trimis asupra unui ansamblu de atomi, acesta va interacționa cu norii electronici ai atomilor suferind o împrăştiere. Direcția de propagare a undei este dată de vectorul de undă k, al cărui modul este egal cu $| k | = 2\pi\lambda$ unde λ este lungimea de undă. Există posibilitatea de a interpreta devierea şi împrăştierea razelor X ca pe un proces de "reflexie" a acestor radiații pe plane reticulare de atomi, aceasta constituind de altfel, baza teoriei lui Bragg privind difracția razelor X în cristale. "Reflexia" se produce numai cînd undele împrăştiate de plane paralele oscilează în fază şi se amplifică reciproc, adică diferența de drum indusă de împrăştierea pe plane vecine este egală cu un număr întreg de lungimi de undă.



Două "raze" 1 şi 2, cu lungime de undă λ, pornesc de la o sursă comună şi oscilează în fază (a se observa linia punctată perpendiculară pe traseul celor două raze, care arată că în orice punct al traseului lor, cele două unde se suprapun exact). Cele două raze întîlnesc un set de plane reticulare r_1, r_2...r_n cu echidistanta d_{hkl}, sub un unghi de incidență θ. Raza 1 întîlneşte învelişul electronic al atomului din A şi este împrăştiată (deviată) sub un unghi de emergență egal cu θ. Deoarece planele reticulare nu sînt continue, raza 2 poate pătrunde prin planul reticular r_1 şi întîlni un atom (O) în planul reticular r_2, fiind deviată de învelişul electronic al acestui atom, sub acelaşi unghi de emergență ca şi raza 1. Cele două raze îşi continuă drumul împreuna, dar raza 2 este *va fi întîrziată* față de prima cu o anumită *diferență de drum*. Această diferență de drum este egală cu A'O + OA'' = 2dsinθ. Dacă această diferență de drum este *un număr întreg de lungimi de undă*, razele emergente 1 şi 2 vor *interfera constructiv* şi vor genera o oscilație cu o amplitudine care le însumează pe cele inițiale. Condiția de interferență constructivă – sau condiția Wulf-Bragg care face legătura între direcția de propagare a fasciculelor împrăştiate (unghiul θ) şi distanțele dintre plane (d_{hkl}) – va fi aşadar:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

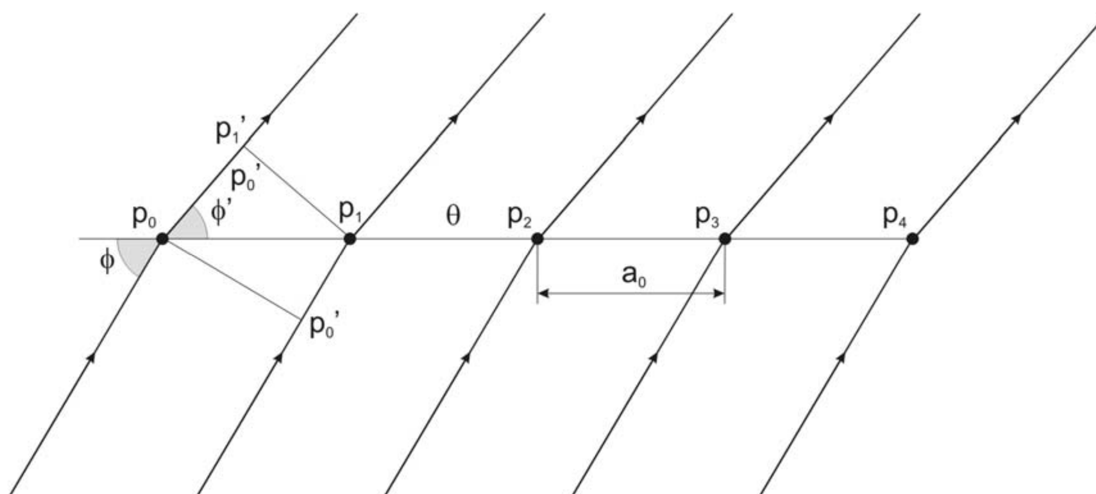
Cunoscîndu-l pe λ şi pe θ, îl putem determina pe d_{hkl} ca fiind egal cu: nλ / 2sinθ. Relația Wulf-Bragg nu surprinde esența fizică a fenomenului de interferență ca interacțiune a undelor secundare, apărute în volumul obiectului sub acțiunea undei incidente.

Să considerăm un şir reticular cu nodurile p_0, p_1...p_n şi translația a_0. Asupra acestui şir reticular cade un fascicul de raze X paralele care vor fi dispersate în punctele p_0, p_1...p_n (a se vedea figura următoare). Vom încerca să stabilim diferența de drum pentru două raze învecinate după ce acestea au suferit difracția. Trasăm $p_0p_0'\perp p_0'p_1$ şi $p_1p_1'\perp p_0p_1'$. Notăm cu ϕ unghiul radiației incidente şi cu ϕ' pe cel al radiației difractate. Diferența de drum este

$$p_0p_1' - p_0'p_1 = a_0\cos\phi' - a_0\cos\phi = a_0(\cos\phi' - \cos\phi)$$

Razele difractate vor interfera pozitiv dacă această diferență de drum este egală cu un multiplu întreg al lungimii de undă:

$$a_0(\cos\phi' - \cos\phi) = h\lambda$$



În cazul rețelei tridimensionale, pentru maxime de intensitate a radiației difractate trebuie să fie îndeplinite simultan condițiile:

$$a_0(\cos\phi'_a - \cos\phi_a) = h\lambda$$
$$b_0(\cos\phi'_b - \cos\phi_b) = k\lambda$$
$$c_0(\cos\phi'_c - \cos\phi_c) = l\lambda$$

Acestea sînt ecuațiile lui Laue care sînt echivalente cu condiția Wulf-Bragg. În continuare:

$$(\cos\phi'_a - \cos\phi_a) = h\lambda/a_0$$
$$(\cos\phi'_b - \cos\phi_b) = k\lambda/b_0$$
$$(\cos\phi'_c - \cos\phi_c) = l\lambda/c_0$$

unde h,k şi l sînt numere întregi egale cu indicii Miller ai planelor, înmulțiți cu un număr întreg care reprezintă ordinul difracției. Expresiile se ridică la pătrat şi se adună:

$$(\cos^2\phi'_a + \cos^2\phi'_b + \cos^2\phi'_c) + (\cos^2\phi_a + \cos^2\phi_b + \cos^2\phi_c) -$$
$$2(\cos\phi'_a \cos\phi_a + \cos\phi'_b \cos\phi_b + \cos\phi'_c \cos\phi_c) = \lambda 2[(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l\lambda/c_0)^2] \quad \textbf{(*)}$$

Pentru un sistem de referință ortogonal cum ar fi cel din sistemul rombic (în care translațiile a_0, b_0, $c_0$sînt diferite după cele trei axe), avem

$$\cos^2\phi'_a + \cos^2\phi'_b + \cos^2\phi'_c = 1$$
$$\cos^2\phi_a + \cos^2\phi_b + \cos^2\phi_c = 1$$
$$\cos\phi'_a \cos\phi_a + \cos\phi'_b \cos\phi_b + \cos\phi'_c \cos\phi_c = \cos 2\theta$$

Ultima relație exprimă unghiul dintre două drepte care fac cu axele de coordonate unghiurile ϕ'_a, ϕ'_b, ϕ'_c (raza difractată) şi respectiv ϕ_a, ϕ_b şi ϕ_c (raza incidentă), deci unghiul 2θ din condiția Wulf-Bragg. Prin înlocuirea celor trei relații în (*) rezultă

$$2 - \cos 2\theta = 2 - (\cos^2\theta - \sin^2\theta) = 2 - 2(1 - 2\sin^2\theta) = 4\sin^2\theta$$
$$4\sin^2\theta = \lambda 2[(h/a_0)^2 + (k/b_0)^2 + (l\lambda/c_0)^2]$$

ceea ce echivalează cu condiția Bragg.

În practica determinativă se cunosc: λ - lungimea de undă, θ - unghiul de incidență care se modifică continuu şi se determină d, aceasta fiind principala modalitate de exploatare a

metodei. Identificarea unei specii cristaline se bazează pe faptul că fiecare mineral sau substanță posedă un set unic de echidistanțe reticulare d_{hkl}.

Una din problemele importante ale difracției de raze X o constituie determinarea parametrilor celulei elementare **a**, **b** şi **c**. Aceasta presupune cunoaşterea indicilor Miller şi a ordinului de difracție pentru fiecare maxim de interferență corespunzător unei familii de plane cu echidistanța d precum şi a relațiilor care fac legătura între indicii Miller multiplicați şi parametrii celulei pentru fiecare singonie. Aceste relații sînt redate în cele de mai jos.

Singonia cubică

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / \mathbf{a}^2$$

Singonia tetragonală

$$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / \mathbf{c}^2$$

Singonia hexagonală

$$1/d^2 = 4(h^2 + k^2 + l^2) / 3\mathbf{a}^2 + l^2/\mathbf{c}^2$$

Singonia rombică

$$1/d^2 = h^2/\mathbf{a}^2 + k^2/\mathbf{b}^2 + l^2/\mathbf{c}^2$$

Singonia monoclinică

$$1/d^2 = h^2/\mathbf{a}^2\sin^2\theta + k^2/\mathbf{b}^2 + l^2/\mathbf{c}^2\sin^2\beta - 2hl\cos\beta/\mathbf{ca}\sin 2\beta$$

Singonia triclinică

$$1/d^2 = h^2\mathbf{a}^{*2} + k^2\mathbf{b}^{*2} + l^2\mathbf{c}^{*2} + 2hk\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*\cos\gamma^* + 2kl\mathbf{b}^*\mathbf{c}^*\cos\alpha^* + 2lh\mathbf{c}^*\mathbf{a}^*\cos\beta^*$$

unde

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{bc}\sin\alpha/V,\ \mathbf{b}^* = \mathbf{ac}\sin\beta/V,\ \mathbf{c}^* = \mathbf{ab}\sin\alpha/V$$

$$V = \mathbf{abc}\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

$$\cos\alpha^* = \cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha/\sin\beta\sin\gamma$$

$$\cos\beta^* = \cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta/\sin\alpha\sin\gamma$$

$$\cos\gamma^* = \cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma/\sin\alpha\sin\beta$$

În funcție de numărul de necunoscute, i.e., de numărul parametrilor axiali diferiți ai singoniei (de exemplu, o necunoscută în singonia cubică, două necunoscute în singoniile tetragonală, trigonală şi hexagonală, 4 în singonia monoclinică şi 6 în singonia triclinică), se alege un număr suficient de maxime de difracție corespunzătoare unor echidistanțe d, şi se rezolvă acest sistem.

Exemplu pentru singonia tetragonală.

Pentru fiecare maxim de difracție observat se poate scrie o ecuație de forma

$$\alpha_1 A + \gamma_1 C = \sin^2\theta_1$$
$$\alpha_2 A + \gamma_2 C = \sin^2\theta_2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\alpha_n A + \gamma_n C = \sin^2\theta_n$$

unde $A = \lambda^2/4\mathbf{a}^2$, $C = \lambda^2/4\mathbf{c}^2$, $\alpha = h^2 + k^2$ şi $\gamma = l^2$.

Dacă A, B şi $\sin\theta$ sînt determinate corect, pentru oricare din aceste ecuații vom obține

$$\alpha_i A + \gamma_i C - \sin^2\theta_i = 0$$

Cu toate acestea, datorită erorilor experimentale, se întîmplă ca

$$\alpha_i A + \gamma_i C - \sin^2\theta_i = \Delta_i$$

Pentru minimizarea sumei pătratelor erorilor Δ_i se procedează astfel:

- se ridică fiecare ecuație la pătrat

$$\alpha_i^2 A^2 + \gamma_i^2 C^2 + \sin^4\theta_i + 2\alpha_i\gamma_i AC - 2\alpha_i A\sin^2\theta_i - 2\gamma_i C\sin^2\theta_i = 0$$

- se pun condițiile:

$$\delta F(A,C) / \delta A = 0$$
$$dF(A,C) / dC = 0$$

- se însumează cele două seturi de ecuații şi se rezolvă sistemul:

$$A\sum\alpha_i^2 + C\sum\alpha_i\gamma_i = \sum\alpha_i \sin^2\theta_i$$

$$A\sum\alpha_i\gamma_i + C\sum\gamma_i^2 = \sum\gamma_i\sin^2\theta_i$$

şi se calculează A şi C.

CRISTALOGRAFIA OPTICĂ

Simetria formelor şi structurii cristalelor se reflectă în simetria proprietăţilor. Un loc aparte, dat de importanţa lor în practica determinativă a mineralelor cristalizate, îl ocupă proprietăţile optice. Reacţia mineralelor faţă de lumina care le străbate este foarte variată şi caracteristică depinzînd atît de natura luminii cît şi de structura materiei cristaline. Orice mineral cristalizat posedă un set unic determinat de constante optice care poate fi mai uşor determinat în comparaţie cu alte constante fizice. Metodele optice de studiere a mineralelor cristalizate şi rocilor – metode bazate pe observarea în lumină polarizată – s-au dezvoltat în asemenea măsură în ultimul secol, încît au fost introduse şi în numeroase alte domenii ale ştiinţei şi tehnologiei. Totuşi, contribuţia lor nu a fost nicăieri de o asemenea importanţă ca în mineralogie şi petrologie.

La puţini ani după descoperirea polarizării luminii, Brewster a aplicat acest fenomen la identificarea mineralelor. Chiar şi astăzi cînd asistăm la dezvoltarea puternică a unor tehnici de investigaţie deosebit de sofisticate şi eficace, microscopia în lumină polarizată rămîne cel mai răspîndit şi versatil mijloc de analiză mineralogică. Microscopul polarizant poate fi utilizat pentru o recunoaştere rapidă a mineralelor şi rocilor sau ca instrument de precizie în determinarea indicilor de refracţie şi a simetriei optice. Studiul optic permite încadrarea precisă a unui mineral într-un sistem de cristalizare şi, în anumite cazuri, o estimare a compoziţiei chimice. Utilitatea sa se regăseşte şi în posiblitatea de a evidenţia gradul de ordine sau dezordine a structurii cristaline, determinarea unghiului axelor optice pentru feldspaţii alcalini fiind un bun exemplu în acest sens.

Proprietăţile optice fundamentale ale cristalelor derivă din *refringenţa* acestora, adică din modul în care interacţionează cu radiaţiile electromagnetice vizibile. Mărimea care caracterizează capacitatea unui mediu cristalin de a se opune trecerii luminii o constituie *indicele de refracţie* $n'=c/v$, unde c este viteza luminii în vid, iar v viteza luminii în mediul cristalin considerat. De exemplu, un indice de refracţie de 1,54 arată că lumina se propagă în vid cu o viteză de 1,54 ori mai mare decît în mediul respectiv. Majoritatea cristalelor *au indici de refracţie diferiţi după direcţii diferite*, refringenţa constituind un bun exemplu de proprietate vectorială faţă de care cristalele se manifestă anizotrop şi simetric. Această variaţie nu este perceptibilă vizual din cauza faptului că ochiul receptează raze luminoase al căror cîmp electric vibrează concomitent după toate direcţiile din cristal. Dacă radiaţia luminoasă ar vibra într-un singur plan – lumină polarizată – atunci, direcţiile particulare de refringenţă din cristal, precum şi diferenţele dintre acestea ar putea fi percepute nemijlocit.

În capitolele precedente am accentuat faptul că în abordarea oricărei proprietăţi simetrice o importanţă deosebită o are stabilirea unui sistem de referinţă care să reflecte condiţiile fizice sau geometrice exterioare cristalului şi la care să se poată raporta valorile discrete ale proprietăţilor. În cazul proprietăţilor optice, sistemul de referinţă poate fi materializat de planul sau de direcţia de polarizare a luminii.

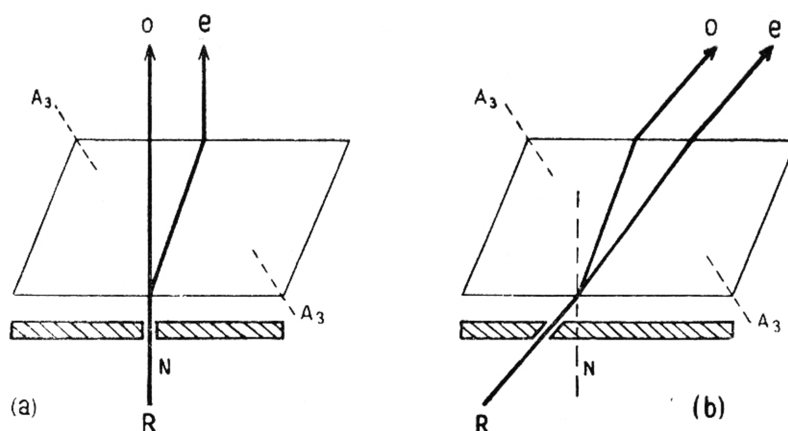
În cele ce urmează se vor examina modalităţile de obţinere a luminii polarizate considerînd însă cunoscute aspectele teoretice fundamentale privind natura radiaţiilor electromagnetice.

Polarizarea luminii

Lumina naturală este *nepolarizată*, aceasta însemnînd că vectorul de cîmp electric vibrează aproape simultan în toate direcțiile perpendiculare pe direcția de propagare.

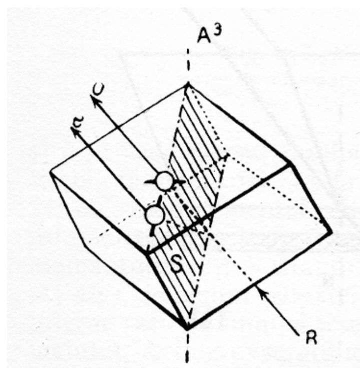
Polarizarea luminii cu cristale birefringente. Prin refracția luminii în corpurile amorfe sau în cristale optic izotrope se produce o singură rază refractată. La trecerea luminii prin medii optic anizotrope (cu indici de refracție diferiți după direcții diferite) o rază incidentă este dublu refractată, fenomenul purtînd numele de *birefringență*. Birefringența a fost pusă în evidență pentru prima oară de Erasmus Bartholinus (1669) la cristale de calcit trasparente (spat de Islanda).

Dacă se observă prin transparență imaginea unui fascicul diafragmat de lumină care cade asupra unui cristal de spat de Islanda, se remarcă emergența a două raze refractate în loc de una singură. La fel, dacă se observă prin transparență o foaie de hîrtie pe care este desenat un punct, se vor vedea două imagini ale punctului, corespunzînd la două raze refractate.



Traseul razelor refractate într-un cristal de calcit.

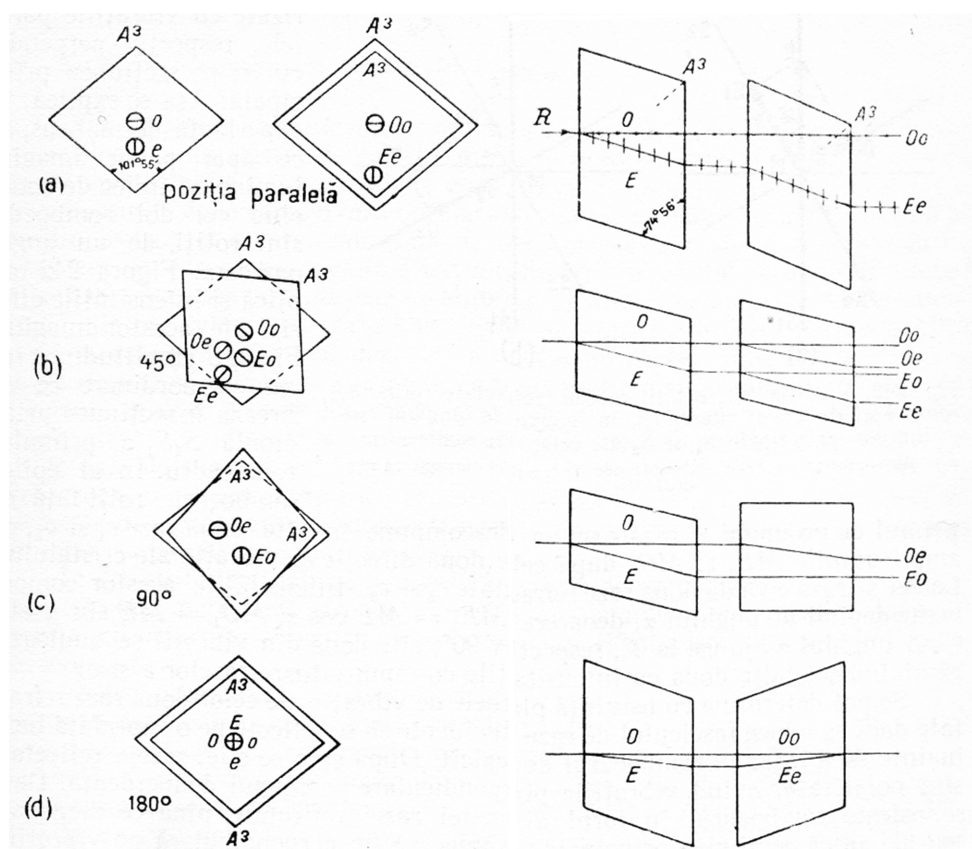
Dacă se roteşte romboedrul, se poate observa că una din imagini rămîne nemişcată în timp ce a doua se roteşte în jurul primeia. Imaginea fixă corespunde unei raze care străbate cristalul în direcție normală şi nu suferă nici o deviere. Raza se comportă ca într-un mediu izotrop şi se numeşte *rază ordinară*. Imaginea mobilă este deviată chiar în cazul unei incidențe normale, nerespectînd legea refracției a lui Descartes; ea poartă numele de *rază extraordinară*. Planul celor două raze - numit *secțiune principală a razei* - îşi păstrează fixă poziția în raport cu cristalul, el coincizînd cu planul determinat de axa 3 şi de normala la fața de romboedru.



Poziția secțiunii principale a razei incidente într-un romboedru de calcit.

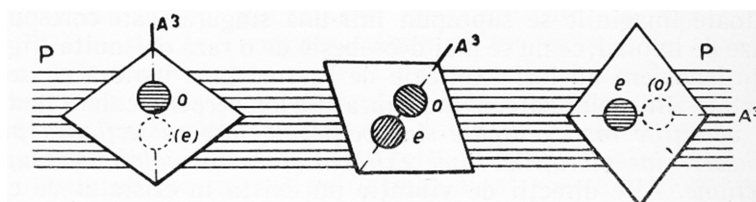
Cele două raze refractate sînt polarizate. Într-adevăr, dacă se suprapun doi romboedri paraleli, se observă tot două imagini, însă de două ori mai îndepărtate între ele, raza ordinară rămînînd însă pe loc. Aceasta semnifică faptul că după ieşirea din primul romboedru, cele două raze se propagă prin al doilea după aceleaşi direcții fără a mai fi descompuse, fiind diferite prin urmare, de raza incidentă. Dacă unul din romboedri este rotit în jurul razei incidente cu un unghi oarecare, se observă patru imagini, fiecare din cele două raze refractate de primul cristal fiind descompusă de cel de-al doilea în cîte o rază ordinară şi una extraordinară. Continuînd rotirea pînă la un unghi de 90° cele patru imagini slăbesc pînă la dispariția lor completă. La o rotire de 180° toate imaginile se suprapun într-una singură care nu se mai deosebeşte de una obişnuită.

Tot acest comportament a fost explicat de Fresnel prin aceea că cele două raze refractate sînt polarizate avînd vibrațiile perpendiculare una pe alta şi anume, vibrațiile razei ordinare sînt perpendiculare pe secțiunea principală, iar cele ale razei extraordinare sînt mereu cuprinse în această secțiune.



Diverse configurații ale razelor refractate în funcție de poziția relativă a celor doi romboedri pe care îi străbat.

Planele de vibrație pot fi puse relativ uşor în evidență cu ajutorul unui romboedru de spat de calcit, prin observarea unui fascicul de raze reflectate de o suprafață plană, acestea avînd o unică direcție de vibrație, conținută într-un plan perpendicular pe planul de incidență (experiența lui Malus).

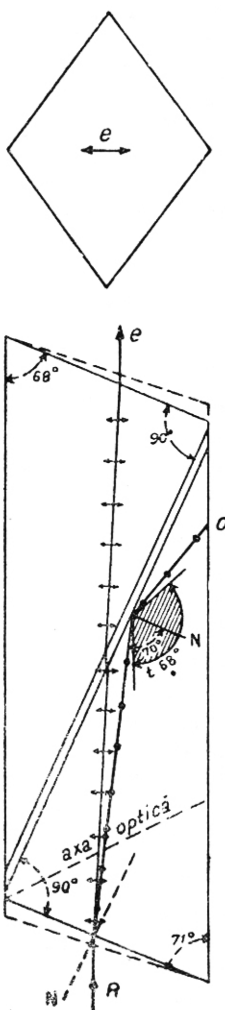


Experiența lui Malus. Razele dublu refractate de un romboedru de calcit sînt polarizate

Dacă se roteşte romboedrul în jurul direcţiei de emergenţă a razelor reflectate pînă cînd secţiunea principală a razei ajunge perpendiculară pe vibraţiile razelor se va vedea numai imaginea razei ordinare, dovadă că vibraţiile ei sînt perpendiculare pe secţiunea principală.

Dacă diagonala scurtă este paralelă cu vibraţiile razelor reflectate, atunci va apărea numai imaginea razei extraordinare al cărei plan de vibraţie este conţinut în secţiunea principală. În poziţii intermediare apar ambele imagini.

Dubla refracţie a spatului de Islanda a fost utilizată pentru obţinerea primelor filtre de polarizare de către Nicol (1828), de unde şi denumirea acestor piese optice: *prisme Nicol* sau simplu, *nicoli.*



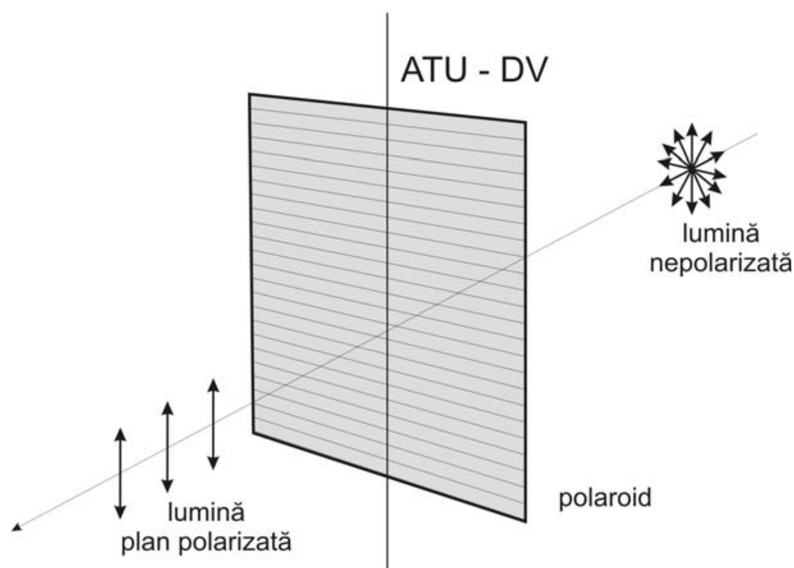
Propagarea razelor refractate printr-o prismă Nicol

Un romboedru alungit de spat de Islanda este şlefuit astfel încît să se obţină două feţe paralele care să facă un unghi de 68° cu feţele lungi. Romboedrul se taie în două după un plan perpendicular pe secţiunea principală şi se reasamblează prin lipire cu balsam de Canada (răşină naturală cu indicele de refracţie de 1,54). Feţele alungite se opacizează, rămînînd libere numai feţele de romboedru de pe traseul radiaţiilor.

O rază de lumină care intră printr-o faţă şlefuită, sub incidenţă oblică va fi descompusă în două raze refractate: o rază ordinară căreia îi corespunde un indice de refracţie de 1,65, şi o rază extraordinară cu indice de refracţie corespunzător de 1,48. Astfel construită, prisma de polarizare nu permite razei ordinare să treacă de pătura de balsam de Canada, deoarece va avea un unghi de incidenţă de 70°, mai mare decît unghiul de reflexie totală (68°13'); raza va fi reflectată spre exterior şi va fi absorbită de montura prismei. Raza extraordinară va cădea pe pătura de balsam sub un unghi de incidenţă mai mic decît valoarea limită, ieşind din prismă şi generînd o radiaţie polarizată cu vibraţia în planul secţiunii principale.

Polarizarea luminii cu filtre de polarizare (polaroizi). În locul prismelor Nicol sau a diferitelor lor variante constructive (prismele Glan-Thompson sau Ahrens), astăzi se folosesc *filtre de polarizare.* Polaroizii care sînt constituiţi din reţele foarte fine de fire superconductoare incorporate în sticlă sau plastic, la nivelul cărora sînt absorbite toate componentele de vibraţie ale cîmpului electric paralele cu direcţia firelor. Componentele perpendiculare pe firele absorbante trec de filtru, iar direcţia lor se numeşte *axă de transmisie uşoară* sau *direcţie de vibraţie*.

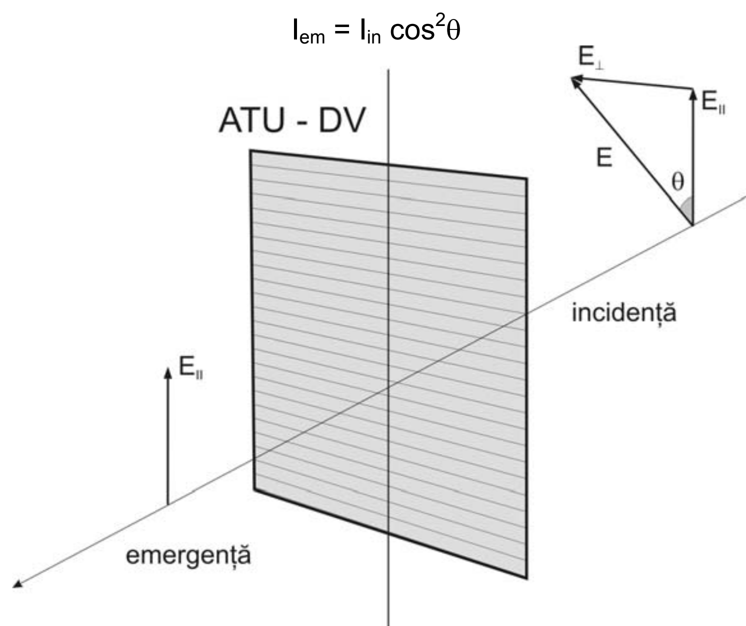
Firele reţelei se depun prin vaporizarea în vid a unor metale cu proprietăţi conductoare foarte bune. Densitatea lor este de cca. 2000 de linii/mm, astfel încît echidistanţa lor să devină comparabilă cu lungimea de undă a radiaţiei luminoase.



Poziția axei de transmisie uşoară (ATU) sau a direcției de vibrație (DV) într-un polaroid

În cazul unui polarizor perfect, pentru care presupunem că absoarbe complet componentele cu direcții perpendiculare pe cea a axei transmisiei uşoare, şi care nu generează pierderi prin reflexie, intensitatea luminii transmise va fi (legea lui Malus):

$$I_{em} = I_{in} \cos^2\theta$$

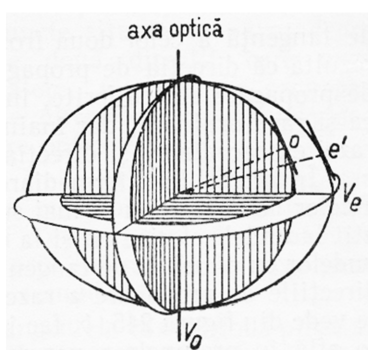


Absorbția componentelor de vibrație oblice în raport cu direcția de vibrație a polaroidului

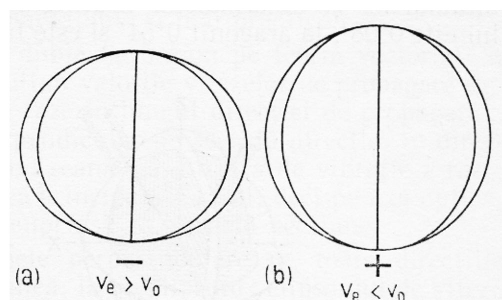
SIMETRIA PROPRIETĂȚILOR OPTICE ÎN CRISTALE

Proprietățile optice ale cristalelor au un caracter vectorial, în raport cu ele putînd fi descris comportamentul optic *izotrop* sau *anizotrop* al acestor corpuri. Există mai multe modalități intuitive de a reprezenta variația acestor proprietăți pentru un cristal dat. Indiferent de tipul lor, acestea permit cu uşurință vizualizarea unor direcții optice particulare (e.g., direcțiile de propagare cu viteză maximă sau minimă a razelor luminoase, axele optice - adică direcțiile după care viteza razei ordinare coincide cu cea a razei extraordinare etc.) sau clasificarea cristalelor după caracterul birefringenței şi după semnul lor optic.

Suprafața de undă. Dacă ne imaginăm o sursă de lumină plasată în centrul unui cristal anizotrop, razele emise de aici vor fi dublu refractate şi în consecință, după fiecare direcție din cristal se vor propaga două raze: o rază ordinară care se comportă ca într-un mediu izotrop şi a cărei *suprafață de undă este o sferă*, şi o rază extraordinară a cărei viteză va fi diferită în funcție de direcție. Suprafața de undă a acesteia din urmă va avea o formă *elipsoidală*. Morfologia de detaliu a suprafeței de undă corespunzătoare razei extraordinare permite diferențierea cristalelor după caracterul birefringenței (caracterul optic). Dacă suprafața este un elipsoid de rotație, cristalul va fi *uniax*, adică va prezenta o direcție unică după care vitezele celor două raze refractate vor fi egale — *axa optică*. În această direcție dubla refracție nu va mai avea loc, ambele raze confundîndu-se într-una singură. Dacă viteza razei ordinare Vo este mai mare decît cea a razei extraordinare Ve cristalul va fi *uniax pozitiv*, iar în caz contrar (Ve > Vo), *negativ*. O astfel de configurație a suprafețelor de undă este caracteristică sistemelor de cristalizare cu o axă particulară de simetrie: hexagonal, trigonal şi tetragonal.

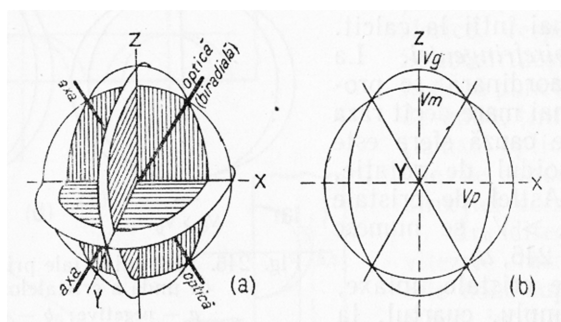


Suprafețe de undă ale razelor refractate într-un cristal uniax



Secțiuni axiale prin suprafețele de undă ale unui cristal uniax: (a) negativ; (b) pozitiv

Dacă suprafața de undă este un elipsoid cu trei axe, cristalul se va numi *biax*, sugerînd existența a două direcții de monorefringență, adică a *două axe optice*. Caracterul optic biax corespunde cristalelor cu simetrie scăzută, adică celor din sistemele rombic, monoclinic şi triclinic.



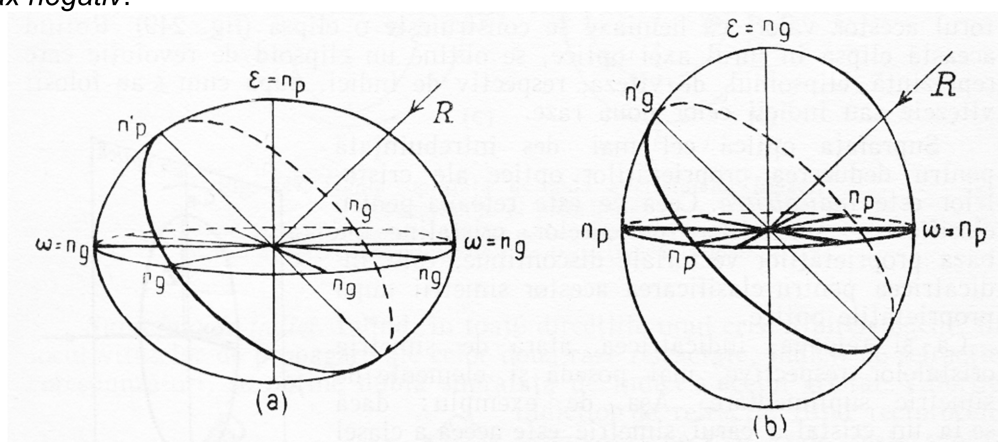
Suprafețe de undă ale unui cristal biax

Indicatricea. Suprafețele de undă sînt prea complicate pentru a permite înțelegerea uşoară a diverselor fenomene optice ce se observă la cristale; din acest motiv, s-a căutat înlocuirea suprafețelor duble cu suprafețe unice, mai simple şi mult mai intuitive. În loc să se considere vitezele celor două raze în lungul direcției de propagare, vor fi însemnate vitezele sau valorile indicilor de refracție într-un plan perpendicular pe această direcție.

Se va ține seama de faptul că direcția de vibrație razei ordinare (ω) este perpendiculară pe secțiunea principală a razei, deci pe axa optică, iar cea a razei extraordinare (ε) se găseşte în această secțiune.

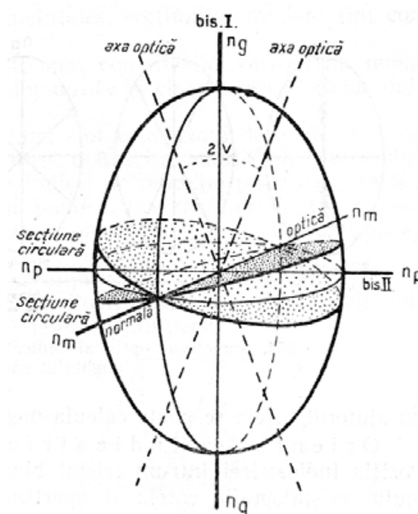
Repetînd operația pentru toate direcțiile posibile dintr-un cristal, se ajunge la o suprafață unică de formă sferică sau elipsoidală numită *elipsoidul de viteză a lui Fresnel* - cînd se consideră vitezele, sau *elipsoidul de indici* sau *indicatricea lui Fletcher* - cînd se consideră indicii de refracție ai celor două raze refractate. Ca şi în cazul suprafețelor de undă, morfologia indicatricei este diferită în funcție de simetria rețelei. Cristalele sistemului cubic - izotrope din punct de vedere optic - vor avea o indicatrice sferică. La celelalte sisteme cristalografice, ale căror cristale sînt anizotrope, indicatricea este un elipsoid a cărui formă variază după cum cristalele posedă o axă principală de simetrie sau nu.

Pentru sistemele hexagonal, trigonal şi tetragonal care conțin cristale uniaxe, indicatricea este un elipsoid de rotație, axa de revoluție coincizînd cu axa optică. Orice secțiune perpendiculară pe axa optică va avea un contur circular şi va genera un comportament izotrop, în timp ce secțiunile paralele cu axa optică (*secțiuni principale*) vor prezenta o birefringență maximă. În cadrul indicatricei uniaxe pot fi distinse două direcții caracteristice, numite *direcții principale de vibrație*, care corespund valorii maxime (n_g) şi respectiv minime (n_p) a indicilor de refracție. Dacă raza secțiunii circulare coincide cu indicele de refracție minim, cristalul este *uniax pozitiv*; dacă raza secțiunii este semiaxa mare a elipsoidului, deci indicele de refracție maxim, cristalul este *uniax negativ*.



Indicatricea uniaxă: (a) pozitivă; (b) negativă.

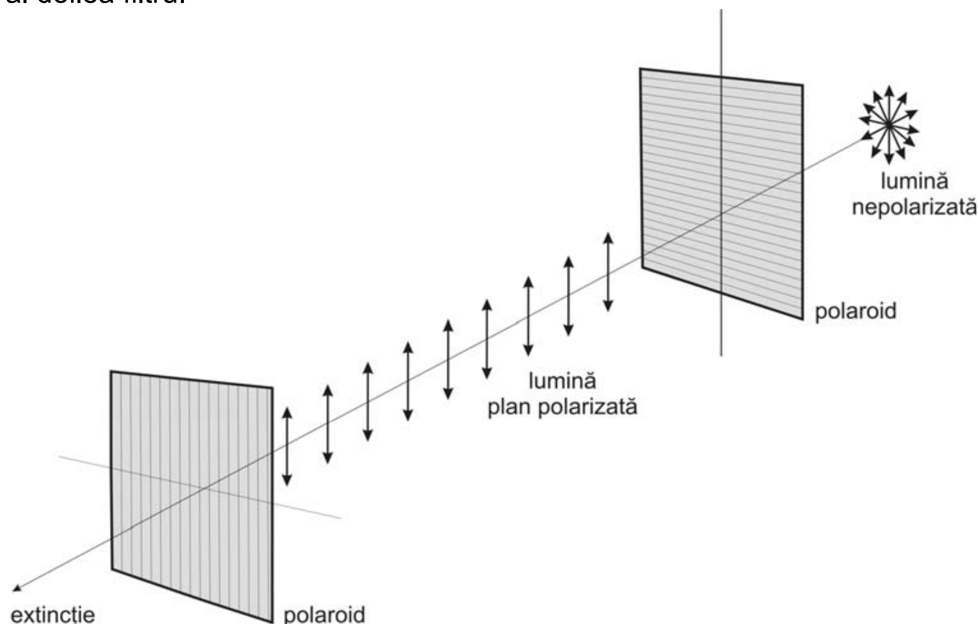
În sistemele categoriei inferioare: rombic, monoclinic şi triclinic, indicatricea are forma unui elipsoid turtit, cu trei axe neegale, ortogonale cărora le corespund trei direcții principale de vibrație: $\mathbf{n_g}$, $\mathbf{n_m}$, $\mathbf{n_p}$. Într-un astfel de elipsoid - numit *indicatrice biaxă* - pot fi delimitate două secțiuni circulare, fiecare cu cîte o axă optică perpendiculară pe ea. Unghiul axelor optice se notează 2V şi constituie un parametru optic deosebit de important pentru determinările în lumină polarizată. Semnul optic se stabileşte astfel: dacă bisectoarea ascuțită a unghiului 2V corespunde cu ng, cristalul este *biax pozitiv*; dacă unghiul ascuțit al axelor optice este bisectat de np, cristalul este *biax negativ*.



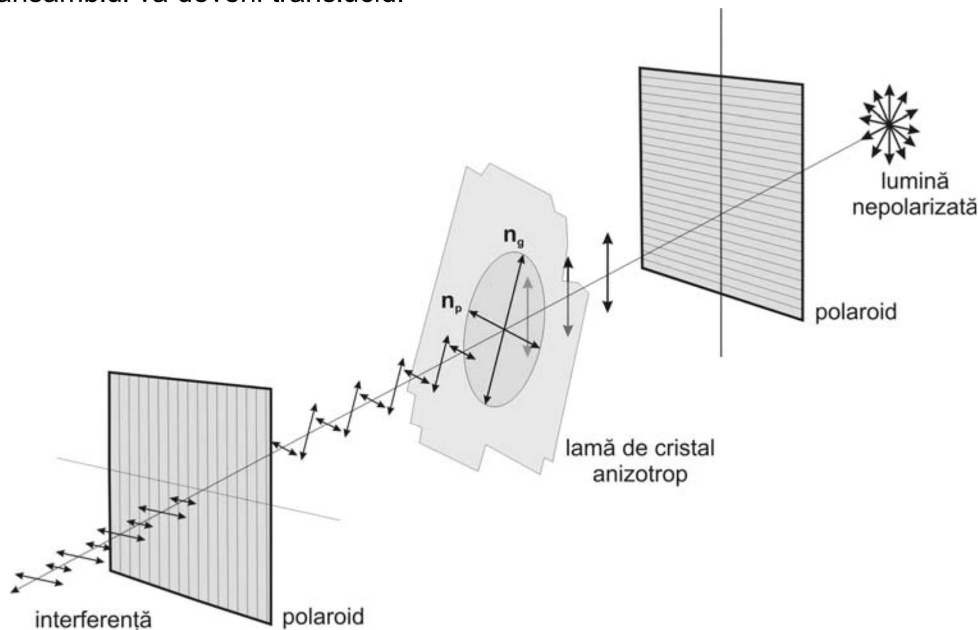
Elementele indicatricei biaxe

STUDIUL CRISTALELOR ÎN LUMINĂ POLARIZATĂ

Principiul metodei. Două filtre de polarizare avînd axele de transmisie uşoară perpendiculare, vor împiedica trecerea luminii. Radiaţiile plan polarizate ca urmare a trecerii prin primul filtru, vor fi oprite la al doilea filtru.

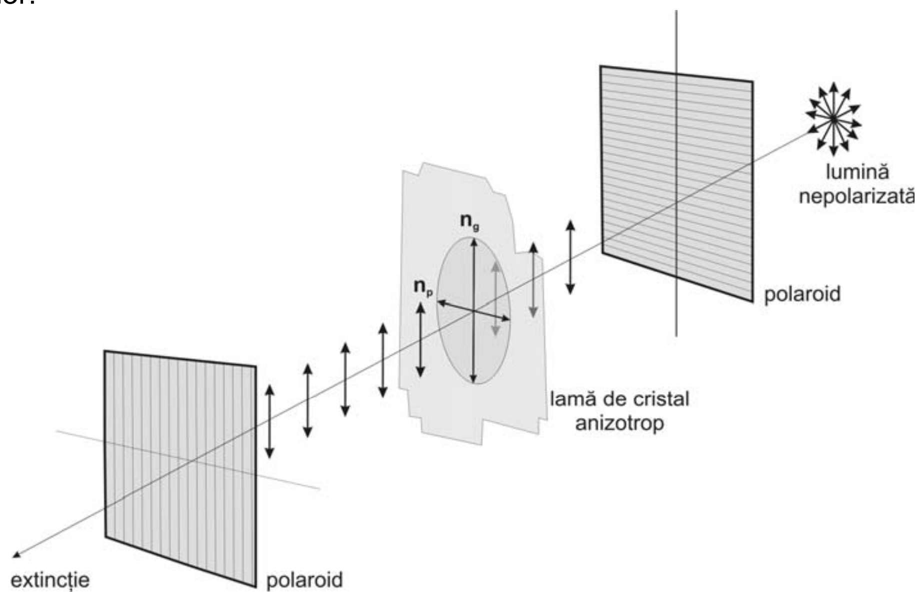


Cu toate acestea, dacă între cele două filtre este interpus un mediu optic anizotrop, avînd direcţiile principale de refringenţă dispuse oblic faţă de axele de transmisie uşoară ale celor doi polaroizi, ansamblul va deveni translucid.



Radiaţiile plan polarizate produse de primul filtru (numit şi *polarizor*) se vor propaga prin lama de cristal anizotrop cu două viteze diferite, corespunzătoare celor două direcţii principale de refringenţă n_g şi n_p. Se vor forma astfel două raze emergente *defazate şi polarizate în plane paralele cu* n_g *şi respectiv* n_p. Aceste raze vor vibra aşadar, în plane oblice faţă de direcţia axei de transmisie uşoară a celui de-al doilea filtru de polarizare (numit şi *analizor)*, astfel încît, componentele de vibraţie paralele cu ATU vor putea trece de filtru. Radiaţia captată în spatele analizorului va fi rezultatul interferenţei celor două emergenţe din cristal, şi va avea anumită lungime de undă în funcţie de (n_g – n_p) şi de grosimea lamei anizotrope. Sinteza culorilor de interferenţă pentru diferenţe (n_g – n_p) de la 0 la 0.4 şi pentru grosimi ale lamei anizotrope de la 0 la 0.06 mm este redată în aşa-numitul tabel de interferenţe Michel-Levy.

O secțiune anizotropă de cristal plasată între doi polaroizi, va prezenta la o rotire completă, patru poziții de iluminare şi patru poziții de extincție. Acestea din urmă se produc cînd direcțiile principale de refringență ale secțiunii devin paralele cu (perpendiculare pe) direcțiile de vibrație ale polaroizilor:



CREŞTEREA CRISTALELOR ÎN NATURĂ

Cristalele se dezvoltă în natură într-un domeniu foarte divers de condiții termodinamice şi ambientale. Ele se pot forma în magme cu compoziții diverse şi la adîncimi diferite, în soluții hidrotermale sau vapori, în zone de metamorfism regional sau termic-metasomatic de contact, în procese diagenetice etc.

Natura proceselor cristalogenetice a putut fi în bună măsură cunoscută odată cu dezvoltarea studiilor termodinamice şi ale tranzițiilor de fază, dar acestea n-au putut explica în totalitate caracterele cristalelor naturale, dominate adesea de imperfecțiuni, neomogenități şi abateri de la simetria punctuală normală. Este motivul pentru care în ultima vreme s-a simțit din ce în ce mai mult nevoia de a aborda creşterea cristalelor prin cinetica acestui proces. Studiul cineticii de cristalizare implică observații şi măsurători ale ratei de creştere - lucru relativ uşor de realizat în laborator, dar imposibil în cazul proceselor naturale - ceea ce a dus la dezvoltarea unor căi indirecte de abordare:

a) *cristalizarea dinamică experimentală* - adică, simularea creşterii naturale prin care se urmăreşte reproducerea texturilor unor aglomerări de cristale în condiții de creştere controlate;

b) *interpretarea evoluției şi caracterelor paragenetice ale asociațiilor de cristale naturale*, în cadrul căreia, un loc important îl ocupă examinarea morfologiei indivizilor cristalini - direct influențată de procesele de creştere sau dizolvare în diferite condiții şi medii.

Formele diferite ale cristalelor, de la dendrite la poliedre, variațiile de habitus, microtopografia suprafețelor, structura internă materializată de apariția unor benzi, sectoare sau dislocații, toate acestea sînt rezultatul diferitelor procese care au influențat creşterea.

Începutul procesului de cristalizare sau, cum se mai numeşte, *nucleerea* unei substanțe, este încă puțin cunoscut datorită dimensiunilor extrem de mici ale primelor cristale formate. Se presupune că în această etapă există o puternică tendință de asociere a atomilor şi ionilor substanței în cadrul unor molecule polare care se organizează la rîndul lor în catene sau grupări ordonate, simetrice. Astfel, în primele faze al cristalizării, soluția prezintă o structură orientată, cu formațiuni de particule organizate structural care precipită brusc sub forma unui edificiu cristalin cu structură reticulară numit *germene cristalin*. În continuare, se depun noi molecule polare care se orientează în cîmpul electric din jurul acestor germeni. Spațiul nu permite discutarea tuturor problemelor legate de nucleere; vom reține numai faptul că viteza de formare a nucleelor este direct legată de: (a) potențialul chimic stabilit între faza fluidă şi cea solidă, (b) densitatea inhibitorilor de creştere şi (c) vîscozitatea sistemului.

Creşterea cristalelor poate fi clasificată în:

1. - cristalizare solid-solid
2. - cristalizare fluid-solid:
   - din topitură
   - din soluție
   - din vapori

1. În **cristalizarea solid-solid**, numită şi *recristalizare*, fazele au aceeaşi structură şi acelaşi chimism. Cel mai adesea, recristalizarea se produce ca urmare a creşterii temperaturii care

anulează tensiunile superficiale ale granulelor, ducînd la o mărire a dimensiunilor acestora şi uneori, la apariția unor structuri de dislocație specifice. Granulele au tendința de a deveni echidimensionale şi de a forma triple joncțiuni cu unghiuri de echilibru de cca. 120^o (*recristalizarea primară*). Dacă temperatura continuă să crească, impuritățile din interiorul granulelor pot deveni mobile, în jurul lor formîndu-se granule cu dimensiuni mai mari în raport cu celelalte (*recristalizarea secundară*).

2. În al doilea caz, al cristalizării **fluid-solid** creşterea este determinată de nucleere şi de tranziții de fază fluid-solid, cinetica procesului de cristalizare fiind puternic influențată de starea fazei fluide. Dacă spre exemplu, aceasta este foarte condensată (topitură) procesele de ordonare nu pot fi realizate prin *transport de masă* şi *condensare*, deoarece faza fluidă şi cea solidă au densități şi distanțe interatomice foarte asemănătoare; în acest caz, un rol esențial îl joacă *transferul de căldură*. Pe de altă parte, dacă faza fluidă este foarte diluată, sînt necesare atît transportul cît şi condensarea substanței. De fapt, transferul de masă şi cel de căldură se combină în cazul oricărui proces de creştere cunoscut, însă pentru simplificare, putem presupune că transferul de căldură joacă un rol esențial în cristalizarea din topituri, în timp ce transferul de masă este important la cristalizarea din soluții sau vapori. Cristalizarea din topitură nu se întîlneşte ca atare în procesele geologice. Creşterea mineralelor petrogene din magmă - considerată în mod obişnuit ca o topitură de silicați - este un proces mult mai complex decît o cristalizare simplă din topitură; magmele sînt sisteme multicomponent care implică şi participarea transferului de masă şi a condensării. De altfel, pentru a fi explicată sub toate aspectele, cristalizarea din magme este privită ca o cristalizare din *soluții de temperatură înaltă*.

În cristalizarea naturală din vapori, cum ar fi formarea mineralelor la temperaturi supracritice în pegmatite, fumarole, vacuole din lave etc., există o interacțiune puternică între solid şi fluid - mult mai puternică decît în cazul topiturilor, dar mai slabă decît la soluțiile hidrotermale sau apoase de temperatură joasă. Din acest motiv, cristalizarea naturală din vapori, poate fi privită ca fiind intermediară între cristalizarea simplă din vapori şi cea din soluții. Există numeroase alte diferențe între aceste procese şi între factorii lor determinanți. Ele vor reieşi în cele ce urmează, din analiza factorilor care influențează creşterea cristalelor.

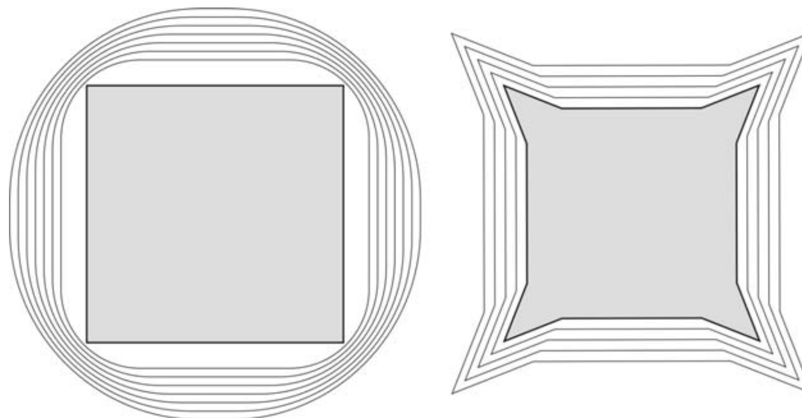
Forța motrice a creşterii cristalelor. Procesele de nucleere şi de creştere survin numai cînd faza solidă şi cea fluidă sînt în dezechilibru. Dacă numărul particulelor cristalizate depuse pe suprafața cristalului depăşeşte pe cel al particulelor dislocate din cristal, are loc *creşterea cristalului*, iar în caz contrar, *dizolvarea* acestuia. Ceea ce derivă din dezechilibrul creştere-dizolvare este tocmai forța motrice a cristalizării.

Cînd un sistem este plasat în afara liniei de echilibru, fie prin pierdere de căldură, fie prin condensare, pot apărea nucleerea şi creşterea. Există o lacună între curba de echilibru şi poziția în care aceste procese pot avea loc, numită *zona Mier*. În creşterea din topituri, unde transferul de căldură joacă rolul cel mai important, forța motrice este reprezentată de *subrăcirea* ΔT. În cazul creşterii din soluții sau vapori, unde transferul de masă este esențial, forța motrice este dată de *suprasaturarea* σ. Forța motrice a cristalizării poate fi evaluată prin raportul Δm / kT, unde Δm este diferența de potențial chimic dintre faza solidă şi cea fluidă, k este constanta lui Boltzmann şi T, temperatura absolută.

Transferul de masă. În cristalizarea din soluții şi vapori, există o diferență de concentrație între faza fluidă şi suprafața cristalului astfel încît particulele pot fi transportate prin difuzie. Această diferență poartă numele de *suprasaturare de masă* σm. De asemenea, se poate stabili o diferență între concentrația stratului de adsorbție din jurul cristalului şi suprafața acestuia, numită *suprasaturare de suprafață* σs.

În general, suprasaturarea de masă are un rol mai important în cazul creşterii cristalelor poliedrice, în timp ce creşterea dendritică este controlată mai ales de suprasaturarea de suprafață.

Interfețele fluid-solid netede - aşa cum este cazul fețelor de cristal cu indici mici ale cristalelor poliedrice - prezintă o variație a suprasaturării în planul suprafeței, aceasta fiind maximă pe muchii şi colțuri (*efectul Berg*); liniile de egală concentrație sînt trunchiate la colțuri şi paralele cu fețele. La cristalele dendritice, aceste linii sînt riguros paralele cu muchiile.



Morfologia liniilor de egală concentrație în jurul unui cristal poliedric (a) şi a unuia dendritic (b), ambele aflate în proces de creştere.

Geometria şi grosimea stratului adsorbant circumscris cristalului se modifică în funcție de mobilitatea fazei fluide. În general, *curenții de convecție* şi *agitația* provoacă subțierea acestui strat.

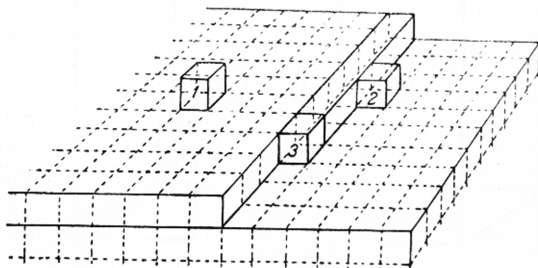
Rugozitatea interfeței solid-fluid. În funcție de rugozitate, interfețele solid-fluid pot fi clasificate în:

- interfețe rugoase (non-singulare, incomplete);
- interfețe netede (singulare, complete);

Dacă o interfață solid-fluid este rugoasă la nivel molecular, atomic, particulele adsorbite pot fi imediat încorporate în cristal, deoarece acestea găsesc poziții stabile. Interfața avansează continuu, rata ei de creştere R fiind direct proporțională cu forța motrice şi determinînd aşa-numita *creştere continuă* sau *adezivă*:

$$R = \alpha\ (\Delta m / kT)$$

unde α este un factor de estimare al rugozității. Dacă interfața fluid-solid este atomic netedă, particulele adsorbite nu găsesc uşor o poziție stabilă şi migrează pe suprafață, timp în care, unele pot chiar să părăsească cristalul. Altele găsesc totuşi astfel de poziții, determinînd o creştere bidimensională, pin extindere laterală, paralelă cu interfața.

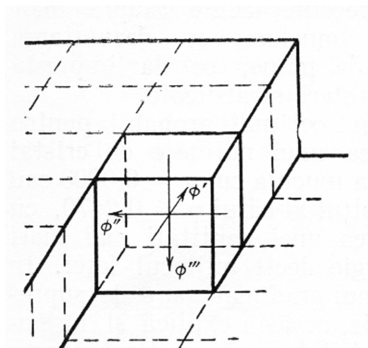


Locuri posibile de fixare a unei particule adsorbite pe un cristal

Există două posibilități de a furniza surse pentru începerea de noi straturi, şi anume:

- *mecanismul nucleerii bidimensionale - 2DNG* (Kossel - Stranski - Volmer);
- *mecanismul creşterii spirale - BCF* (Burton - Cabrera - Frank).

În cazul creşterii 2DNG se pune problema unei anumite bariere de energie care trebuie depăşită pentru ca un nou pas al creşterii să poată începe. După Kossel, energia eliberată prin realizarea unui pas energetic, adică prin legarea unui ion din soluție de un ion de semn contrar de pe cristal Φ_o, se împarte în trei componente: două tangențiale Φ', Φ'', şi una perpendiculară pe ele, adică pe direcția de creştere Φ'''.



Componentele energiei de legare a unui ion din soluție cu ionii unui cristal în creştere

Rezultă că pentru a începe construirea unui nou şir reticular se eliberează următoarele energii:

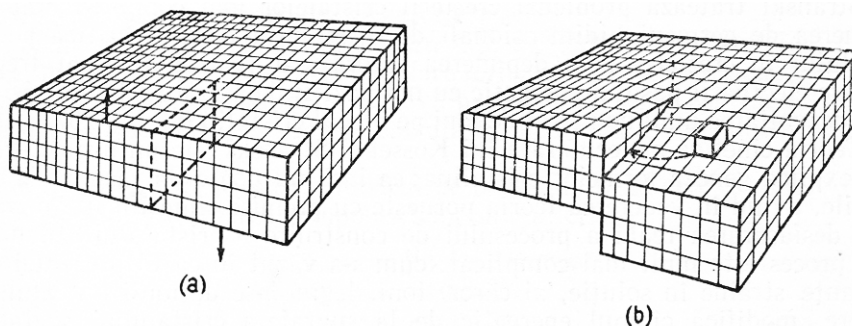
- Φ''' (minimă): aşezarea pe fața cristalului;
- Φ'' (medie): alipirea de muchia unui plan reticular;
- Φ' (maximă): alipirea la capătul unui şir reticular.

Energiile se calculează ținînd seama de contribuția fiecărui ion din şir la potențialul electrostatic al şirului, după legea lui Coulomb. De exemplu, pentru un cristal de NaCl: Φ'= 0.69315, Φ''= 0.1144, Φ'''= 0.0662.

Pentru aşezarea unei particule în lungul unui şir reticular pe o față de cristal (100), pasul energetic va fi:

$$\Phi_{o(100)} = \Phi'_{(100)} + \Phi''_{(100)} + \Phi'''_{(100)} = 0.8736$$

Acest pas va fi cel mai des repetat datorită energiei mari eliberate, în timp ce începerea unei noi fețe va elibera numai o energie scăzută Φ'''= 0.0662.



Formarea dislocațiilor spirale în creşterea BCF

Creşterea 2DNG va surveni numai în cazul atingerii unui anumit grad de suprasaturație, în timp ce la creşterea BCF, acesta nu mai e necesar deoarece dislocațiile spirale formate în timpul creşterii furnizează un pas energetic mare care se perpetuează de la sine. Creşterea BCF este continuă şi se produce chiar şi la forțe motrice slabe, rata de creştere avînd un caracter exponențial:

$$R = \alpha\ (\Delta m / kT)^n$$

Dată fiind importanța rugozității în determinarea mecanismelor de creştere, au existat încercări de stabilire a unor factori de estimare sau predicție a acestei mărimi. Mai cunoscut este factorul de estimare α, propus de Jackson (1958):

$$\alpha = \xi i \ (L / kT_m)$$

ξi este un factor de anizotropie dependent de poziția de fixare a unei particule pe suprafața unui cristal:

$$\xi i = E_s / E_c$$

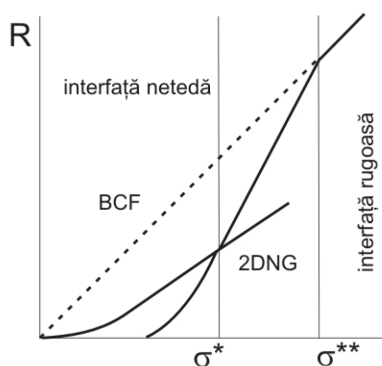
unde E_s este energia de absorbție a unei particule într-o anumită poziție (față, muchie, şir), iar E_c, energia de cristalizare, aproximativ egală cu energia de legătură.

În legătură cu factorul α sînt utile următoarele precizări:

- cu cît valoarea lui α creşte cu atît interfața va fi mai netedă;
- cristalele cu α < 2 au interfețe rugoase în toate direcțiile;
- cristalele cu legături simple şi E_c mici au factori α reduşi;
- la acelaşi cristal interfața devine cu atît mai rugoasă cu cît creşte temperatura;
- la aceeaşi temperatură, interfețele cu împachetări mai compacte au factori α mai mari;
- cristalele foarte solubile au factori α reduşi;
- în general, dacă se compară interfețe vapori-solid, lichid-solid şi topitură-solid la aceeaşi temperatură, se constată că: $\alpha_l < \alpha_v < \alpha_t$, dar trebuie să se țină seama de faptul că există o puternică dependență între rugozitate şi solubilitate, tip de solvent etc., ceea ce ar putea să ducă la altă ordine a factorilor de estimare decît cea de mai sus.

8) factorul α este direct proporțional cu potențialul chimic dintre faza fluidă şi cea solidă.

Rata de creştere şi suprasaturarea. Relația dintre rata de creştere şi suprasaturare determină la rîndul său morfologia cristalului. Ea trebuie avută în vedere separat pentru cele trei mecanisme de creştere - continuu, bidimensional şi spiral - şi trebuie corelată cu rugozitatea interfeței:

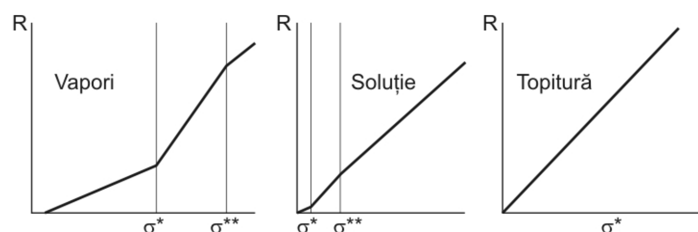


În diagramă, se pot delimita două valori tranziționale caracteristice ale suprasaturației:

σ^* - deasupra căreia predomină mecanismul 2DNG în dauna celui BCF;
σ^{**} - la care creşterea 2DNG devine continuă şi deasupra căreia interfața fluid-solid este rugoasă.

Dacă se compară poziția lui σ^* şi σ^{**} pentru topituri, soluții şi vapori se pot desprinde următoarele:

- σ^* şi σ^{**} sînt foarte mari în vapori şi mult mai mici în soluții;
- în cazul topiturilor suprasaturarea nu intervine ca factor de creştere.



Reprezentare schematică a valorilor σ şi σ** pentru creşterea din diferite faze.*

se pot stabili mai multe legături între posibilitatea de apariție a creşterii poliedrice sau dendritice şi echilibrul cristalizare-dizolvare în funcție de anumite valori ale σ* şi σ**:

- cristalele crescute din topituri au tendința de a prezenta morfologii dendritice, iar cele provenite din soluții, tendințe intermediare între morfologia poliedrică şi cea dendritică;

- σ* şi σ** sînt constante de material astfel încît mai multe cristale ale unei asociații vor da morfologii diferite la acelaşi potențial chimic Δm / kT, chiar şi în acelaşi tip de soluție.

- acelaşi cristal va putea să prezinte morfologii diferite în soluții diferite: soluțiile de temperatură înaltă vor genera preponderent cristale cu număr mai mare de fețe;

- deoarece cristalele sînt izotrope din punct de vedere al factorului α, este posibil ca unele fețe să crească după un mecanism BCF (fețe netede), iar altele după mecanismul 2DNG, generînd morfologii complexe.

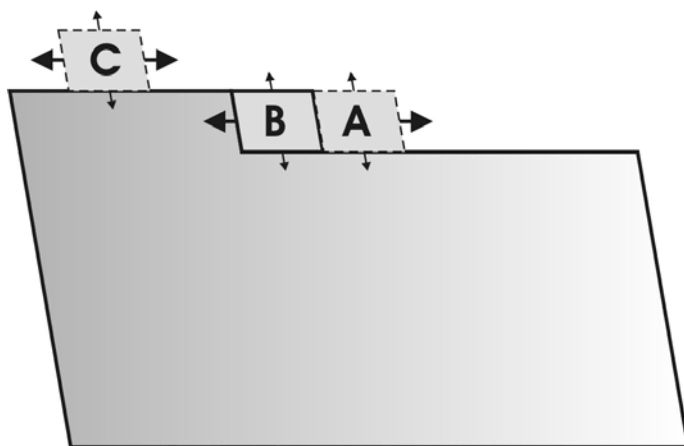
Rolul lanțurilor periodice de legături în creşterea cristalelor

Cristalografia a formulat numeroase legități care stabilesc legătura între structura internă şi formele exterioare ale cristalelor (Legea Bravais-Friedel, Legea Donnay-Harker etc. – legi bazate pe legătura între densitatea reticulară a unui anumit plan sau echidistanța d_{hkl} a unei familii de plane reticulare şi importanța unei anumite forme {hkl} din punct de vedere al frecvenței şi suprafeței ocupate). Puține astfel de teorii au reuşit să integreze rolul condițiilor cristalogenetice externe în edificarea unei morfologii de echilibru.

O astfel de teorie este cea formulată de Hartmann şi Perdock (1955), prin care se defineşte unitatea structurală internă responsabilă de morfologia externă a cristalelor, analizând totodată comportamentul acestei unități în raport cu condițiile fizice şi chimice ale mediului cristalogenetic.

Această unitate structurală fundamentală poartă numele de *lanț periodic de legături* (*Periodic Bond Chain - PBC*) şi constituie conceptul central al teoriei lui Hartmann şi Perdock.

Dacă se consideră un cristal bidimensional (a se vedea figura următoare), depunerea unei unități de creştere în A este mai probabilă decât depunerea în C, dacă unitatea A este ataşată la cristal prin cel puțin o legătură puternică A – B în plus față de unitatea C. În acest caz unitatea A nu se va redizolva la fel de uşor ca C. Din acest motiv, cristalul va fi mărginit de muchii care sunt paralele cu direcția unor înşiruiri neîntrerupte de unități de creştere puternic legate. O astfel de înşiruire poartă denumirea de *lanț periodic de legături* (PBC).

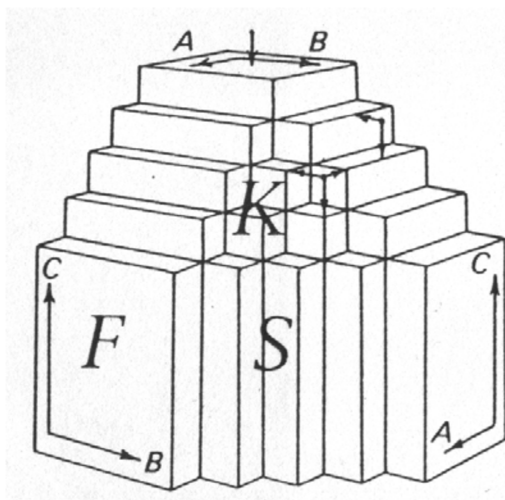


Model de cristal bidimensional sau strat de creştere poligonizat. Probabilitatea de ataşare a unei unități de creştere este mai mare în A decât în C, deoarece între A şi B există o legătură puternică.

Legăturile puternice care formează un PBC sunt acele legături care fac parte din prima sferă de coordinare a unui atom, ion sau moleculă. Aceste legături se formează în timpul procesului de cristalizare, uneori chiar în soluția suprasaturată.

Prin definiție şi ca urmare a periodicității spațiului cristalin, toate PBC-urile paralele cu una şi aceeaşi direcție sunt identice sau simetric echivalente şi trebuie să includă aceeaşi compoziție cu a cristalului. De asemenea, PBC-urile trebuie să nu aibă un moment de dipol perpendicular pe direcția de alungire.
Utilizând acest concept se pot distinge trei tipuri de fețe :

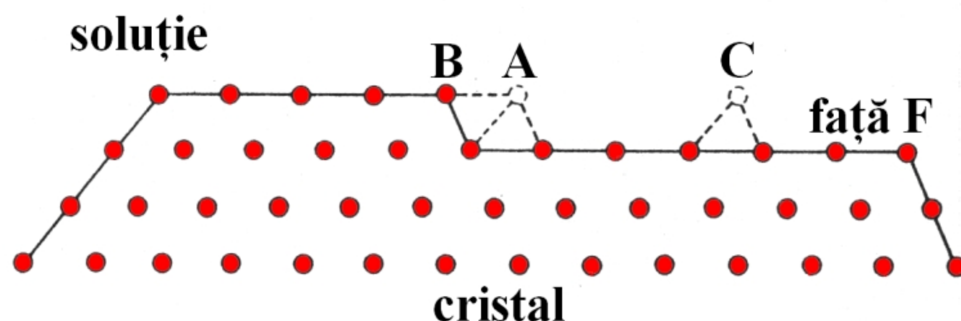
- fețe de tip **F** (flat): paralele cu straturi d_{hkl} care conțin *două sau mai multe PBC-uri neparalele*;
- fețe de tip **S** (stepped): paralele cu straturi d_{hkl} care conțin *un singur tip de PBC*;
- fețe de tip **K** (kink): paralele cu straturi d_{hkl} care *nu conțin nici un PBC*.



Cristal ipotetic cu trei PBC-uri necoplanare: A‖[100], B‖[010] şi C‖[001]. Fețele de tip F (flat) sunt (100), (010) şi (001); fețele de tip S (stepped), (110), (101) şi (011); fața paralelă cu (111) este de tip K (kink)

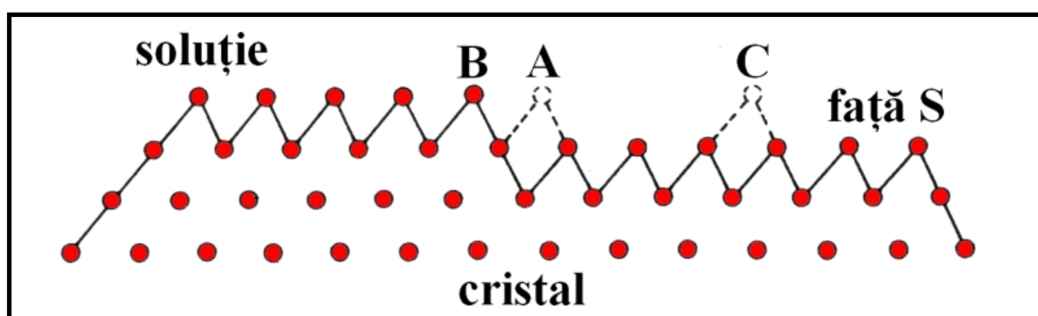
Cele trei tipuri de fețe au mecanisme diferite de creştere. Fețele F cresc prin intermediul unor straturi, au o viteză mică de dezvoltare, generând din acest motiv forme frecvente şi bine dezvoltate în cristal. Fețele S se formează prin mecanisme de nucleere unidimensională şi cresc mai repede decât fețele F. Fețele de tip K nu necesită nici un fel de nucleere şi cresc foarte repede, lipsind de multe ori din ansamblul de forme cristaline.

Dacă luăm în considerare un cristal tridimensional şi analizăm interacțiunea (forțele de legătură dintre PBC-uri), putem observa că PBC-ul din A (figura următoare) are o mai mare probabilitate de depunere decât cel din C, în cazul în care primul poate stabili legături puternice cu B. Aceasta implică existența a cel puțin unui alt PBC paralel cu fața considerată. Din acest motiv dezvoltarea feței va fi posibilă numai în cazul în care stratul de creştere conține două sau mai multe PBC-uri.



Model de cristal format din PBC-uri paralele care se pot lega puternic în direcțiile perpendiculare pe alungire (ex. A – B). În acest caz, cristalul se dezvoltă prin intermediul unui strat de creştere şi generează fețe plate şi netede (fețe F). Fiecare cerc reprezintă terminația unui PBC.

Dacă PBC-urile nu se pot lega între ele prin legături puternice, stratul plan de creştere nu poate apărea deoarece probabilitatea de ataşare a unui nou PBC este peste tot aceeaşi (figura următoare). Viteza de creştere este mai mare aici decât în primul caz, deoarece ataşarea vectorilor PBC poate avea loc simultan.



Model de cristal format din PBC-uri paralele care nu se pot lega puternic în direcții perpendiculare pe alungire (ex. A – B). Probabilitatea de ataşare este aceeaşi în A şi C, iar fețele care se formează sunt de tip S (stepped).

Rata de creştere este minimă pentru fețele de tip F, crescând pentru fețele S şi respectiv K. Energia de ataşare variază în aceeaşi ordine, fiind maximă pentru fețele de tip K. De asemenea, o suprasaturație ridicată favorizează în ordine, dezvoltarea fețelor K, S şi respectiv F.

BIBLIOGRAFIE

APOSTOLESCU, R. (1982) Cristalografie - Mineralogie. p. 279, Edit. Didacticå şi Pedagogică, Bucureşti.

BISH, D.L., POST, J.E., (editori.) (1989) Modern powder diffraction. In Modern powder diffraction, Reviews in Mineralogy, **20**, 369 p.

BOISEN, M.B. & GIBBS, G.V. (1976) A derivation of the 32 crystallographic point groups using elementary group theory. *American Mineralogist*, **61**, 145-165, Washington D.C.

BOISEN, M.B. & GIBBS, G.V. (1985) Mathematical crystallography. An introduction to the mathematical foundations of crystallography. In Ribbe, P.H., (editor), *Reviews in Mineralogy*, **vol. 15**, p. 406, Blacksburg, Virginia.

BUERGER, M.J. (1980) Crystal-structure analysis. 668 p., John Wiley & Sons, Inc., New York, London.

CODARCEA, AL. (1965) Mineralogie, vol. I - Cristalografia. p. 568, Edit. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

GIACOVAZZO, C., (editor) (1992) Fundamentals of crystallography. 654 p., International Union of Crystallography, Oxford University Press.

GIUŞCĂ, D. (1986) Structura atomică a mineralelor. p. 350, Edit. Tehnică, Bucuresti.

HAHN, TH., (editor) (1983) International tables for crystallography., D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Boston.

HAMMOND, C. (1990) Introduction to crystallography. Microscopy handbooks, 19, 97 p., Oxford University Press, Royal Microscopic Society.

IMREH, I. (1966) Cristalografie. p. 311, Edit. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

JUDE, L., DRĂGHICI, I. (1980) Cristalografie geometrică - lucrări practice. p. 128, Universitatea Bucureşti, Fac. de Geologie-Geografie, Bucureşti.

KLEIN, C. (1989) Minerals and rocks. 402 p., John Wiley & Sons, Inc., New York...

KLEIN, C., HURLBURT, C.S., JR. (1993) Manual of Mineralogy. Twenty-first edtion. 681 p., John Wiley & Sons, Inc., New York...

LAȚIU, V.N. (1958) Cristalografia fizică. p. 347, Edit. Tehnică, Bucureşti.

LONDSDALE, K., (editor) (1962) International tables for X-ray crystallography., The Kynoch Press, Birmingham.

MACALEȚ, V. (1989) Cristalografie - Mineralogie. p. 221, Inst. Politehnic, Fac. de Metalurgie, Bucuresti.

MACALEȚ, V., PETRESCU, M.I., COSTIN, G. (1993) Cristalografie geometrică - îndrumar de laborator. p. 174, Universitatea Politehnică, Fac. de Ştiință şi ingineria materialelor, Bucureşti.

MCKIE, D., MCKIE, C. (1986) Essentials of crystallography. p. 437, Blackwell Scientific Publications, Oxford, London .

PICKWORTH-GLUSKER, J. & TRUEBLOOD, K.N. (1972) Crystal structure analysis: A primer. 192 p., Oxford University Press, New York, London, Toronto.

PRINCE, E. (1982) Mathematical techniques in crystallography and materials science. 192 p., Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.

PUTNIS, A. (1993) Introduction to mineral sciences. 457 p., Cambridge University Press.

SIROTIN, I.I. & SASKOLSKAIA, M.P. (1981) Fizica cristalelor. p. 757, Edit. Ştiințifică şi Enciclopedică, Bucureşti.

STOUT, G.H. & JENSEN, L.H. (1989) X-ray structure determination. A practical guide. 453 p., John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane.

SUNAGAWA, I. (1984) Growth of crystals in nature. In Sunagawa, I., (editor), Materials Science of the earth's interior, 63-105, TERRAPUB, Tokyo.

VAINSHTEIN, B.K., FRIDKIN, V.M. & INDENBOM, V.L. (1982) Modern crystallography II. Structure of crystals. 433 p., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
VAINSTEIN, B.K. (1989) Cristalografia modernă I. Simetria cristalelor, metodele cristalografiei structurale. p. 352, Edit. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti.
VEBLEN, D.R. (1991) Polysomatism and polysomatic series: A review and applications. *American Mineralogist*, **76**, 801-826.
ZVYAGIN, B.B. (1993) Electron diffraction analysis of minerals. *MSA Bulletin*, **23**, 66-79.